

中国科学技术大学 博士学位论文



基于同步辐射的聚乙烯醇偏光膜 多维外场加工过程中的结构演化 研究

作者姓名： 叶克
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇二一年四月十二日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**Synchrotron Radiation Study on
the Structural Evolution of
Polyvinyl Alcohol Polarizers under
Multi-dimensional Field**

Author: Ke Ye
Speciality: Nuclear Science and Technology
Supervisors: Prof. Liangbin Li
Finished time: April 12th, 2021

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

摘要

信息社会，“显示”无处不在。当前，液晶显示（LCD）在显示技术中占主导地位，而以有机发光半导体显示（OLED）为代表的新型显示技术也正在迅猛发展。显示屏，作为现代社会中，信息收集、加工、传递、获取的主要窗口，已经是人们生产、生活无法离开的体外器官。我国的显示技术经过多年的发展，已经了有一定的积累，LCD 背光模组中绝大多数组件的原材料、加工方法、加工设备都已经实现了国产化，而 OLED 中的发光材料的研发也积淀了丰富的经验，能够实现部分的国产化。然而，以偏光膜为主的显示屏中的高分子薄膜材料，其原材料、加工方法、加工设备仍牢牢掌握在日韩企业的手中。

无论是主流的 LCD 显示，还是先进的 OLED 显示技术，都离不开偏光膜。在 LCD 中，液晶盒以及两侧的偏光膜组成了决定光是否能够通过的光开关；而在 OLED 中，偏光膜与 1/4 波片结合能够消除外界环境光对于显示的干扰，绝大多数的显示技术都离不开偏光膜的使用。因此，偏光膜是决定显示质量的关键元件。在如今的研究工作中，关于偏光膜加工的研究已经不再时髦，结构解析等大部分工作都已经被完成，而研究加工过程的结构演化规律难度大，对加工设备、检测装置要求高，并不受科研人员的关注；而我国企业中的研发人员所拥有的研究条件更加有限，同时也受到经济效益的制约，对于需要投入较大人力、财力、精力的基础研究，能够开展的工作有限。

聚乙烯醇加工偏光膜需要经历：膨润、碘染、交联、拉伸等多个加工步骤，其中包含了包括晶胞、片晶、纤维等多尺度结构的演化，同时包含碘离子、碘、碘三离子、碘五离子等二色性物质随拉伸发生的结构和含量变化，加工过程受到碘/碘化钾溶液的浓度场、硼酸浓度场、温度场、拉伸场等多个外场的影响，涉及多个基础科学问题：拉伸诱导的固固相转变、取向结构的结晶行为、拉伸过程中的形变和相变等。总体而言，偏光膜加工是一个多参数耦合、多尺度结构变化的过程，只有使用高通量方法，如同步辐射技术原位跟踪加工过程中的结构演化，才能探究最佳生产工艺，以及揭示加工过程中的物理问题。

在本论文中，我们通过使用先进同步辐射技术与在线装置联用的方法，逐步分解偏光膜加工过程中各个参数在偏光膜加工过程中的作用，又通过将多个外场耦合的方式，研究了多参数作用下的偏光膜加工物理、化学问题。在针对当前偏光膜对于苛刻环境适用性差、使用受限的问题上，我们也探究了偏光膜失效的原因和并给出了优化方法。此外我们还建立一套研究取向结构的高时间分辨检测光路，用于研究加工过程中的取向变化。

本论文的主要内容和结论总结如下：

(1) 结合量子级联激光器与光弹调制器，研制了高时间分辨的取向检测光路。通过设计的倍频延时电路，将脉冲量子级联激光器的出射光与光弹调制器偏振调制频率进行频率与相位的匹配。并将这一光路与双向拉伸装置进行联用，验证了其有效性。除实验方法具有准确性以外，设计的实验光路的时间分辨能够达到接近 $20 \mu\text{s}$ ，可以实现高分子薄膜加工过程中取向结构快速演变原位跟踪，且这一小型化的光路设计也保证了其具有很好的适用性。

(2) 揭示硼酸作用下，单轴拉伸过程中 PVA 基膜内部多尺度结构演化规律。结合同步辐射 X 射线技术与原位溶液拉伸装置，研究了不同浓度硼酸溶液中 PVA 单轴拉伸时的结构和性能的演化。利用力学曲线、宽角 X 射线衍射结果，我们将 PVA 在硼酸溶液拉伸的过程分为三个阶段，其分界点为初始结晶度平台的终点以及纳米纤维形成的起点。在第一个阶段，薄膜表现为弹性拉伸，其结晶度保持不变，而 $(101/10\bar{1})$ 晶面间距随应变增大。在第二个阶段中，不稳定的晶体发生破坏并转化成为无定形。在第三个阶段，晶体网络的连接性在拉伸过程中被破坏，而硼酸加入形成的化学交联则使得这一网络一定程度上得以保持，在硼酸浓度超过阈值时，能够替代其中的晶体网络，保证力在拉伸过程中的有效传导。我们的实验结果建立了微观结构变化和机械性能演化之间的联系，为实际加工提供了可调的加工窗口选择。

(3) 揭示碘染色过程中 PVA-碘 (I^-) 复合晶体及聚碘离子的演化规律。在工作 (2) 的基础上，我们进一步研究了实际加工中，碘染过程伴随着交联的拉伸过程所发生的结构变化，利用相同的研究手段，我们研究了决定偏光膜光学性能的二色性物质在拉伸过程中的演化规律。我们通过将 PVA 在不同硼酸浓度、不同碘浓度的混合溶液中进行拉伸，研究了二色性物质含量、结构随拉伸的变化。这一研究工作着眼于 PVA- I_3^- 晶体、聚碘离子的演化规律，研究了 PVA- I_3^- 晶体在拉伸过程中的熔融-再结晶规律，提出 I_3^- 以晶体形式存在具有更好的耐候性，给制备出高耐候性的偏光膜材料提供了一个新的研究思路。

(4) 揭示加湿过程中单轴拉伸碘染交联聚乙烯醇基膜的结构演化规律。结合原位加湿拉伸装置与同步辐射宽角 X 射线，研究了加湿过程中单轴拉伸碘染交联聚乙烯醇基膜的结构演化。我们制备了不同应变以及不同硼酸含量的薄膜，研究其在湿度环境中结晶度和二色性物质的演化规律，并利用 MDSC 技术测定了不同水含量下聚乙烯醇的玻璃化转变温度。我们的结果表明当薄膜结晶度下降到无法维持薄膜结构稳定时，薄膜发生了回缩，而拉伸和热处理反应的硼酸作为化学交联点能够代替晶体的物理交联点，从而抑制甚至避免了力学拐点的出现。此外，加湿环境会造成薄膜中聚碘离子含量发生下降。我们的原位实验研究了偏

摘要

光膜在湿度环境中失效机理，为制备出高耐候性偏光膜给出了理论指导。

关键词：聚乙烯醇；偏光膜；单轴拉伸；络合反应；同步辐射 X 射线散射技术；

ABSTRACT

In the modern society, everybody is inseparable from display technology. Currently, liquid crystal displays (LCD) dominate the display technology, and new display technologies represented by organic light emitting semiconductor displays (OLED) are also developing rapidly. The display screen, as the main window for information collection, processing, transmission, and acquisition in modern society, is already an external organ that people can not leave in daily life. After years of development, the display technology in China has accumulated to a certain extent. The raw materials, processing methods, and processing equipment of most of the components in LCD backlight modules have been commercialized domestically, and the research and development of luminescent materials in OLED has also accumulated with a wealth of experience which can be partial commercialized domestically. However, taking the polarizer as an example, the raw materials, processing methods, and processing equipment of the polymer film in the screens are still firmly in the hands of Japanese and South Korean companies.

No matter what is the mainstream, LCD displays or advanced OLED displays, polarizer is indispensable. In LCD, the combination of the liquid crystal cell and the polarizer on both sides can determine whether light can pass. In OLED, the combination of polarizer and quarter-wave plate can eliminate the interference of external ambient light on the display. Therefore, the polarizer is a key element that determines the display quality. However, the research on polarizing film processing is no longer fashionable for researchers, and it is difficult to study the structure evolution during the process.

The manufacturing of polarizer goes through multiple processing steps, includes multi-scale structural evolutions, and is under multi-field control, which involves multiple scientific problems. *In-situ* tracking structural evolution during processing can explore the best production parameters.

First of all, we establish a high-time-resolved optical path based on quantum cascade laser for *in-situ* orientation detection. And then, we will introduce that by the means of synchrotron radiation, we try to reveal the role of boric acid in processing; and track the structure evolution of dichromatic substance in PVA during stretch and failure process in this thesis.

The main results and conclusions of these work are summarized as follows:

(1) A system with the combination of quantum cascade lasers (QCLs) and photoelastic modulator (PEM) has been designed and constructed, which can achieve orientation detection with time resolution of nearly 20 μ s based on the principle of infrared dichroism, several orders of magnitude higher than that of general mid-infrared spectrum. PEM with inherent frequency of 50 kHz is employed to modulate the polarization direction of infrared light rapidly, the controller of which is used to provide the external trigger signal. A double frequency and delay circuit is fabricated to match the frequency of QCLs and PEM as well as overcome the delay during transfer the trigger signal to QCLs controller, which can realize a minimum delay resolution of 5 ns. Also, a data acquisition program is compiled to reduce the data size, making continuous collection possible and lowering difficulty of data processing. The system is combined with a home-made biaxial stretching equipment to conduct the sequential biaxial stretching of β -polypropylene (PP) film. It shows that the orientation factor of polymer chains increases from 0.04 to 0.36 during machine stretching, which decreases to 0 during transverse stretching, fitting well with the orientation factors estimated with FTIR. The result robustly proves the feasibility of the system for rapid orientation detection.

(2) Mechanical and structural evolution of poly (vinyl alcohol) (PVA) induced by uniaxial deformation at different concentrations of boric acid is systematically studied with in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS). The PVA films were stretched uniaxially in the aqueous solution at room temperature with concentrations of boric acid at 0.3 wt%, 1 wt% and 3 wt%, respectively. The stretching process can be divided into three stages through WAXS and SAXS results, whose boundary is the end of the crystallinity platform and the onset of the formation of nanofibrils. In the first stage, the films show elastic stretch with the crystallinity keeping constant and the d-spacing of $(101/10\bar{1})$ plane ($d_{101/10\bar{1}}$) decreasing. The unstable crystal breaks up and transfers into amorphous during the second stage so that the force is gradually removed from the unit cell. The connection between the crystal network breaks up in the third stage when the content of boric acid is not enough. Moreover, increasing the concentration of boric acid leads to the earlier emergence of nanofibrils due to the lower energy barrier induced by entropy decrease, which also results in a reduction of nanofibrils content by limiting the mobility of molecular chain. The results have been applied to establish relationships between the microstructure and the physical characteristics of PVA to help us tune the

processing parameters during the practical production.

(3) The evolution of poly (vinyl alcohol) PVA structure and dichromatic substance induced by uniaxial stretching PVA in the mixed solution with iodine and boric acid (BA) is systematically studied by the combination of in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXD). The experiment is carried out under an orthogonal experimental design for the iodine concentrations of 0.01, 0.2, 1M, and the BA concentrations of 0.3, 1, and 3 wt%, respectively. We divide the stretch process into three regions, whose boundary is the yield point and strain harden point. The PVA-I₃⁻ co-crystal generating at high and moderate iodine concentrations is less stable as compared with the PVA crystal, which leads to the earlier decrease of crystallinity at the end of the first region. In the second region, the broken crystal, namely the regular amorphous, is the precursor of the PVA-polyiodide complex. Further increasing the strain, the PVA-I₃⁻ co-crystals are generated from the one-dimension polyiodide surrounded by the PVA chains through a melt-reconstruction process. The adequate BA can make it easy to form the polyiodide at the initial state. Still, the increasing rate of polyiodide is suppressed by further added BA due to the limitation of chain movement by the crosslinking agent. In the final region, the emergence of nanofibril can account for the strain hardening of the film. The evolution of polyiodide and PVA-I₃⁻ co-crystal revealed by this work gives a better understanding of the polarizer production process, which may guide the resolution of blue leakage of polarizer via an enhancement of the I₃⁻ in the crystal form during stretching.

(4) The structure evolution of the uniaxially stretched iodized PVA during wetting is systematically studied by the combination of in-situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering (WAXD) and the homemade stretch machine with humidifying part. The samples with different initial strain and boric acid concentration are applied for the studying of the water stimulate structure evolution. By the means of MDSC, the glass transition temperature (T_g) of the PVA with different water content are measured. It is found that the crystallinity of the films keeps decreasing during wetting. When the crystallinity reaches the minimum value, the stress will generate at the same wetting time. The time will be delay with the boric acid concentration increasing. Meanwhile, the T_g is already far below the room temperature at this time. Our result indicate that the contraction will happen when the crystallinity can not maintain the stability of the films. The boric acid works as the

chemical crosslinking agent can replace the crystal to keep the film stable. What's more, the final content of polyiodide will decrease during wetting, which will lead to the polarizer become invalid. This experiment tries to reveal the mechanism of failure of the polarizer during wetting, which may shed some light on the manufacturing of the durable polarizer.

Key Words: Polyvinyl Alcohol; Polarizer; Uniaxial stretching; Complexation; Synchrotron radiation X-ray scattering;

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	V
目 录.....	IX
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 溶胀过程对络合物形成的影响.....	4
1.2.1 溶胀的 PVA 薄膜结构.....	4
1.2.2 溶胀过程中形成的不同结合形式水.....	4
1.2.3 溶胀对于碘染的作用.....	5
1.3 拉伸对络合物形成的影响.....	7
1.4 硼酸交联过程对络合物形成的影响.....	9
1.5 PVA 薄膜中形成的 PVA-I 络合物结构.....	10
1.5.1 PVA-I 络合物的模型结构.....	10
1.5.2 参与到形成 PVA-I 络合物中聚碘离子的相干长度.....	12
1.5.3 PVA-I 形成的几种晶体形式.....	13
1.6 本论文的选题依据及研究内容.....	15
参考文献.....	16
第 2 章 原位高通量表征方法.....	23
2.1 同步辐射光源.....	23
2.1.1 剪切诱导的结晶过程.....	23
2.1.2 拉伸过程中形变与相变.....	24
2.1.3 取向结构的结晶行为.....	25
2.2 量子级联激光器.....	25
参考文献.....	27
第 3 章 基于量子级联激光器的高时间分辨取向检测光路.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 实验内容.....	31
3.2.1 实验原理.....	31
3.2.2 实验光路.....	32
3.2.3 倍频延时电路.....	33
3.2.4 信号采集系统.....	35

3.3 光路有效性验证试验	35
3.4 结果与讨论	37
3.5 总结	38
参考文献	38
第 4 章 拉伸诱导的聚乙烯醇在不同硼酸浓度中的结构演化	42
4.1 引言	42
4.2 实验内容	43
4.2.1 实验样品准备	43
4.2.2 实验装置	44
4.2.3 实验结果	44
4.3 实验结果	46
4.3.1 在线宽角 X 射线衍射结果	46
4.3.2 在线小角 X 射线结果	48
4.3.3 硼酸作为化学交联点所引发的效果	50
4.4 总结	53
参考文献	54
第 5 章 不同硼酸浓度溶液中拉伸聚乙烯醇获得的二色性物质演化研究	58
5.1 引言	58
5.2 实验部分	59
5.2.1 样品与实验准备	59
5.3 结果	60
5.3.1 溶液中拉伸 PVA 薄膜的力学行为	60
5.3.2 原位宽角检测	61
5.3.3 在线小角 X 射线表征	67
5.4 讨论	70
5.5 总结	72
参考文献	72
第 6 章 水引发的单轴拉伸碘染交联聚乙烯醇薄膜结构演化	77
6.1 引言	77
6.2 实验部分	78
6.2.1 实验原料	78
6.2.2 实验样品制备	78
6.2.3 实验表征方法	78
6.3 结果与讨论	79

目 录

6.3.1 加湿过程中的力学行为.....	79
6.4 结论.....	83
参考文献.....	84
第 7 章 总结与展望.....	87
7.1 总结.....	87
7.2 展望.....	89
参考文献.....	90
致 谢.....	92
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	94

第 1 章 绪论

1.1 引言

碘能够和很多高分子材料反应生成蓝色的络合物，例如淀粉、尼龙-6、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇 (PVA)¹⁻⁵ 等等。从应用的角度来说，聚乙烯醇-碘 (PVA-I) 络合物是其中最为重要的一种，因为其能够被应用于制备偏光膜⁶⁻⁹。一般而言，聚乙烯醇制备偏光膜主要经历膨润 (溶胀)、碘染 (碘和碘化钾溶液)、交联 (硼酸溶液) 等几个步骤，并在每个步骤中进行部分的拉伸，从而通过拉伸获得较高的单轴取向¹⁰。通过这一方法制备的偏光膜是各种类型显示模式中必不可少的组件。

在现代信息社会，显示屏作为信息的载体，既融入了个人的日常生活，也是支撑起国家信息安全的重要元件。显示器件的发展离不开其中各个部件的更新换代。偏光膜，既是传统液晶显示 (LCD) 中光的开关元件，也是有机发光半导体显示 (OLED) 等新型显示中阻挡外界光干扰、提高对比度的重要元件，决定了显示的质量¹¹⁻¹²。偏光膜的研究，既是关系到国家安全的关键技术，同样也能够创造非常高的经济价值。

最早的含碘偏振晶体是由威廉·伯德·赫拉帕斯和他的助手在研究抗疟疾药物实验中意外发现的¹³。而在 1927 年，Herrmann 等人率先合成出 PVA，并第一个发现了 PVA 能够与碘络合生成蓝色络合物¹⁴，这一蓝色络合物就是在 PVA 偏光膜中发挥作用的物质。从那时起，这种蓝色络合物就吸引了一大批的学者对其进行研究，也从中诞生了很多关于其生成机理的推测和理论。部分学者主要研究 PVA 在溶液中和碘络合的机理，另外的学者则更加关注 PVA 薄膜或者纤维与碘进行反应的机理研究¹⁵⁻¹⁸。此外，不少学者研究了其中的化学结构 (如 PVA 中的 1, 2-二醇结构、PVA 的立构规整度、PVA 的醇解度、PVA 缩甲醛化等的化学改性)¹⁹⁻²⁷ 对于生成 PVA-I 络合物的影响。PVA 在不同各种凝聚态结构下与碘的络合反应同样得到广泛的研究，如 PVA 在溶液状态下，碘浓度、PVA 溶液浓度对 PVA 与碘结合的影响；以及 PVA 在薄膜状态下，碘浓度对 PVA 与碘结合的影响。无论 PVA 是以何种凝聚态结构形式与碘进行络合，碘浓度增加都会增加促进 PVA-I 络合物含量的增加¹⁶⁻¹⁸。

除主要参与反应的 PVA 和碘外，其他外场的改变也能够调控 PVA 和碘的络合反应^{18, 28-32}。经过不同退火处理的 PVA 薄膜，在相同的碘染工艺下，表现出

极大的光学性能差异，利用拉曼与紫外-可见光分光光谱的实验方法，Yingxu Song 等人研究了 PVA 因退火引起的溶胀结构变化，对于生成 PVA-I 络合物的含量、比例、结构的影响¹⁵。DSC 的结果表明，这些变化与溶胀状态下无定形区的水与 PVA 的结合形式直接相关。而 Miyasaka 等人根据透水性、碘染等测试结果，构建出了描述 PVA 溶胀状态的双网络模型³³⁻³⁴。

除此之外，硼酸的加入能够大大促进 PVA 和碘的络合能力，只能够形成红色 PVAc-I 络合物的部分水解 PVA 水溶液，在加入硼酸后能够促进生成蓝色的 PVA-I 络合物，因此硼酸交联也是工业生产偏光膜中非常重要的步骤^{18, 28-30, 35}。而硼酸交联和碘染的顺序会造成获得的偏光膜的耐候性、光学性能存在极大差异，表明硼酸除了对 PVA-I 络合物形成起到促进作用以外，也与碘存在一定的竞争作用³⁵。Nomura 等人构建了一个硼酸作为 PVA 分子链间桥梁的模型，用来解释硼酸对于 PVA-I 生成的促进作用³²。

偏光膜制备全过程都施加的拉伸外场则是决定偏光膜光学性能、机械性能、耐候性最为关键的外场。Miyasaka 等人研究了拉伸循环过程中 PVA-I 络合物的络合和解络合反应，推导出 PVA-I 络合物形成是一个熵减的过程，而拉伸过程能够提高分子链的有序性，降低体系熵，从而促进 PVA-I 络合物的形成³⁶。而 Miyazaki 等人则研究了拉伸过程中 PVA 的晶体破坏-重结晶现象，并发现拉伸能够诱导纤维晶的生成³⁷⁻⁴⁰。进一步的，Qianlei Zhang 等人发现⁴¹，提高加工温度，能够促进纳米纤维更好的取向排布，这对于制备出高性能的偏光膜有很大的指导作用。

PVA 和碘形成的 PVA-I 络合物中碘的结构，同样吸引了很多科学家对其进行探究。West 等人通过将分子链高度取向的单轴拉伸 PVA 浸润在碘中，获得了高二向色性的 PVA 薄膜。利用布拉格公式计算获得在 X 射线光谱中的条纹状信号对应了 310 pm 的周期性结构²⁹。他们得出以下结论：因为 PVA 分子链方向晶面间距为 250 pm，因此在一维曲线中获得的 310 pm 周期性结构信号来自于聚碘离子，同时聚碘离子沿着分子链的取向方向排布。在 X 射线衍射花样中表现出的平行于赤道线方向的条纹信号表明 PVA 中聚碘离子的结构是一维线性晶体。Haisa 等人通过研究条纹状信号峰的峰宽得出聚碘离子实际是由超过 15 个碘原子组成的⁴²。

共振拉曼光谱作为一个非常有力的工具被用于研究聚碘离子是如何形成络合物的。首先利用结构完整的聚碘离子标样获得共振拉曼光谱谱图，然后利用标准谱图研究聚碘离子的演化规律。Heyde 和 Inagaki 等人根据拉曼图谱研究发

现, 溶液中形成 PVA-I 络合物与直链淀粉-碘 (Amylose-Iodine) 形成的结构一致, 并推测其中主要为 I_3^- 离子⁴³⁻⁴⁴。这些研究结果导致了人们一度认为 I_3^- 离子是聚碘离子中的主要成分。但是 Teitelbaum 的研究结果却发现, I_5^- 在直链淀粉和碘的络合物中占据主要成分, 这一结果同样适用于 PVA-I 络合物⁴⁵。Miyasaka 等人利用共振拉伸光谱进行了进一步的研究, 他们发现 I_3^- 和 I_5^- 在薄膜中都有生成, 其中后者在 PVA 的无定形中占主导。另外一方面, PVA 薄膜在高浓度的碘溶液浸泡后, I_3^- 在晶体中形成。薄膜的颜色从蓝色转变为了紫色甚至是红色²⁰。

参与形成络合物的 PVA 分子链段构型同样得到广泛的研究。Zwick 等人利用分光光度滴定法研究了硼酸对于形成 PVA-I 络合物的影响, 并给出了一个结构模型, 认为其结构与淀粉-碘络合物一致, PVA 分子链以螺旋形式包围聚碘离子¹⁸。Inagaki 等人观察到 PVA-I 与 Amylose-I 的拉曼共振谱图有一致性, 也是 Zwick 模型的支持者之一⁴⁴。尽管拉曼共振谱图能够给出聚碘离子类型、结构等的重要信息, 但是对于 PVA 分子链的构象所能提供的信息非常有限。另外一方面, Rundle 等人基于只有相当高浓度的 PVA 溶液中才能形成 PVA-I 络合物的实验结果, 给出了另一种模型的推测, 即聚碘离子是被多根 PVA 分子链所包围⁴。Tebelev 等人⁴⁶ 发现 PVA 和淀粉的浓度改变所引起的可见光吸收变化是不同的, 随着 PVA 浓度的增加, 可见光吸收表现出凹型的吸收模式, 而对于淀粉而言, 浓度增加造成的是凸起的吸收模式, 根据这一现象, 他们成为了 Rundle 模型的支持者, 认为浓度造成的吸收模式改变是因为其中两种不同聚碘离子所引起的。然而因为没有更进一步的实验数据, PVA-I 络合物中的 PVA 分子链构象一直没有定论。

此外, Miyasaka 等人关注到, 将 PVA 薄膜浸润在不同碘浓度的溶液中, 得到的薄膜有着完全不同的微观结构和性能^{3, 20}。这是因为, 当碘浓度较低时, 碘只进入到无定形区, 而当碘浓度升高到一定程度时, 碘会同时进入无定形区和晶区。Hess 等人发现⁴⁷, 当 PVA 纤维吸收超过 12% 的碘时, 会出现一个新的 X 射线衍射峰, 这是由于碘进入了晶区所导致的。不难得知, 碘进入到不同相中会形成不同类型的络合物。

利用 X 射线衍射、计算机模拟等方法, Tashiro 等人针对 PVA 与碘形成的晶体进行了系统的解析⁴⁸⁻⁴⁹, 他们发现, 在浓度 0.5-1 M 的碘/碘化钾溶液中, 能够形成 form I 的结构, 而在 1-3 M 的碘/碘化钾溶液中, PVA-I 晶体最终形成了 form II 的结构, 且能够保持长时间的稳定; 而在碘/氢碘酸溶液中, 则能够获得 form III 的稳定复合晶体。

1.2 溶胀过程对络合物形成的影响

1.2.1 溶胀的 PVA 薄膜结构

在工业生产的碘染步骤前，PVA 首先是经历在水溶液中的膨润过程（溶胀），因此，研究溶胀对形成 PVA-I 络合物的影响非常重要。

Miyasaka 等人利用溶液浇筑的方法制备 PVA 薄膜样品并随后进行退火处理来研究 PVA 薄膜溶胀时的结构。他们发现，退火处理对于干燥状态下样品的结晶度的影响几乎可以忽略，但是 PVA 溶胀度（H）却发生了显著的变化。他们利用实验测得透水性参数 K_w ，发现在溶胀 PVA 薄膜中， K_w/H 与 $1/H$ 之间并不存在根据自由体积理论推导出来的线性关系。根据这些实验结果，他们构建了如图 1.1 所示的双网络模型³³⁻³⁴。在 Miyasaka 等人的模型中包含了微纤网络，在每一根微纤中都包含了连续交替出现的晶区和无定形区，可以通过小角 X 射线散射获得其长周期信息。在无定形中的分子链连接晶体，形成的链网络与微纤网络构成了双网络结构。退火过程促进了两个网络的发展，但是在结晶度参数上没有表现出明显的变化。

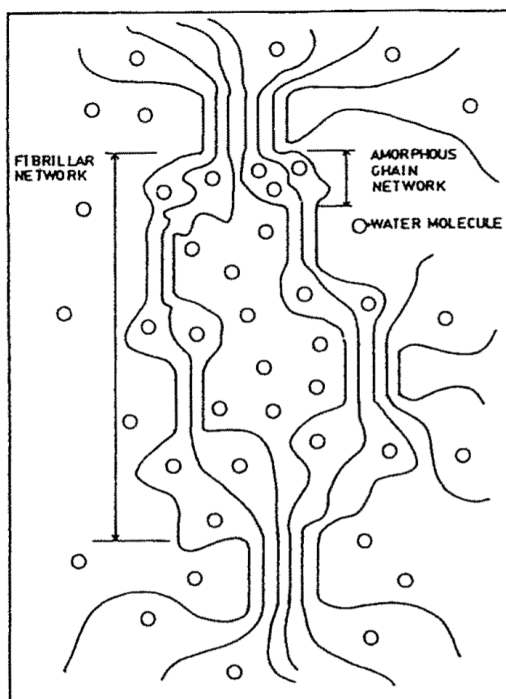


图 1.1 PVA 薄膜微观结构模型图³³⁻³⁴

1.2.2 溶胀过程中形成的不同结合形式水

利用 DSC、拉曼红外等技术, Yingxu Song 等人研究发现, 不同热处理方式下获得的 PVA, 其溶胀能力表现出极大的差异, 其中不同比例的各种结合形式的水直接影响了最终碘染样品的性能¹⁵。高温退火增强了 PVA 链段间的相互作用, 从而减少了水分的吸收, 尤其是其中部分与 PVA 相互作用的水, 而碘与 PVA 的络合主要发生在其中。高溶胀条件下, 由于链运动能力和碘扩散能力的变化, PVA 具有更快的络合能力、更高的 PVA-I 络合物含量以及更高长聚碘离子 (I_5^-) 的比例, 这些结构直接影响不同波长下的吸光能力。

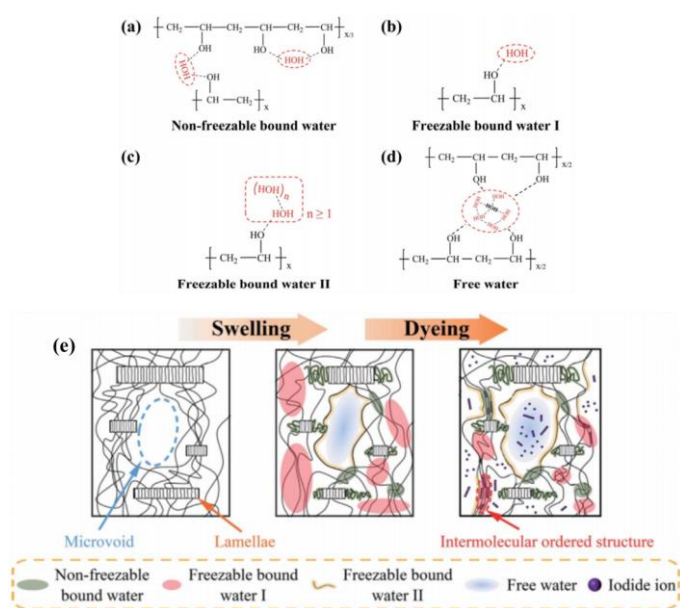


图 1.2 (a)、(b)、(c)、(d)溶胀 PVA 薄膜中不同水结合形式; (e)不同结合形式水对于形成 PVA-I 络合物的影响¹⁵

1.2.3 溶胀对于碘染的作用

聚乙烯醇是典型的半结晶性高分子材料, 其结构非均匀性与其中的晶体相和无定形相息息相关。因为晶体结构的有序性, 目前有很多表征方法能够检测其中的结构, 例如借助 X 射线, 能够获得不同尺度的晶体信息, 包括晶胞参数、片晶长周期等结构信息等等。而无定形相结构的表征难度则远远大于晶区。因为 PVA 晶区和无定形区都参与到 PVA-I 络合物的形成, 研究 PVA 薄膜的结构是如何影响 PVA-I 络合物形成是一个有趣而又困难的问题。

因此, 溶胀平衡状态下 PVA 薄膜的溶胀度是一个表征 PVA 薄膜结构的重要因子。前文中提到, 尽管溶液浇筑制备的 PVA 薄膜在高温退火后结晶度变化并不明显, 但是其溶胀度却发生了明显的下降, 这也是其中无定形部分结构变化

所起到的作用³⁴。溶胀程度能够直接决定 PVA 与碘形成 PVA-I 络合物的程度，这也是我们需要关注溶胀度的原因。这些实验结果与 Yingxu Song 等人的实验能够很好得相互验证¹⁵。参考 Miyasaka 等人构建的微纤网络和分子链网络的双网络模型，无定形区和纤维间区域都发生溶胀，这导致了溶胀的复杂性。

在溶液状态下，增加 PVA 浓度能够促进络合物的生成。如果这一结果也能够适用于 PVA 薄膜，那么溶胀程度越小则越有利于 PVA-I 络合物的生成^{16, 50}。但是薄膜状态下的实验参数更加复杂，除了 PVA 浓度以外，溶胀造成的 PVA 分子链被拉伸是有利于线性碘棒生成，而无定形分子链受到晶体的约束对聚碘离子的形成起到了限制，这种限制在低溶胀程度下会更加明显。溶胀的定义是水的体积分数在溶胀状态下的含量，但是实际上来说，不同溶胀状态下 PVA 薄膜自身结构对于生产 PVA-I 络合物的影响非常显著，溶胀状态的研究意义重大^{16, 33-34, 51}。

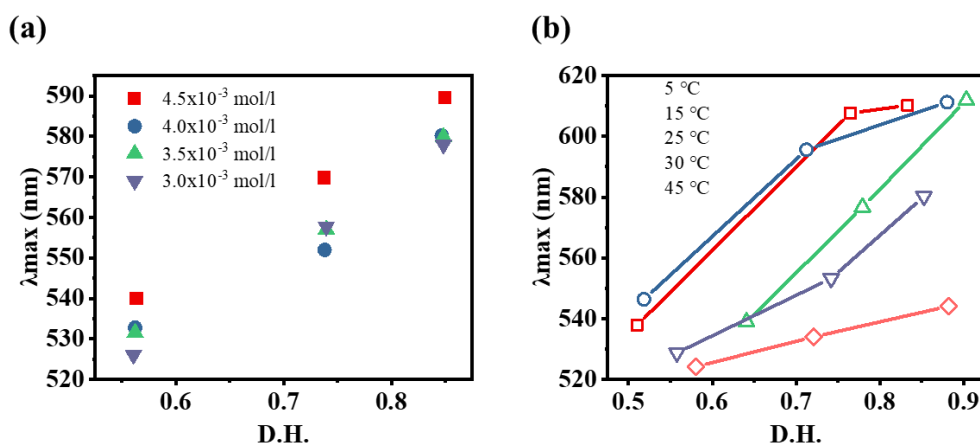


图 1.3 (a)不同碘浓度溶液中样品的最大吸收波长随溶胀度的演化; (b)不同温度下样品的最大吸收波长随溶胀度的演化¹⁶⁻¹⁸

图 1.3 (a)和(b)分别给出了溶胀的 PVA 薄膜在不同碘浓度、不同溶液温度下，最大吸收波长与样品溶胀程度的关系。实验结果表明，在所有碘浓度下，最大吸收波长数值随着溶胀程度增加显著上升，而随着温度的上升则呈现下降¹⁶⁻¹⁸。而最大吸收波长与其中复合物的结构、碘链长度直接相关。利用拉曼光谱和紫外-可见光分光光谱，Yingxu Song 等人也证明了溶胀状态影响 PVA 与碘络合产物的形成¹⁵。这些结果都证明，溶胀状态对于调控 PVA 中络合物种类、结构、含量、比例都至关重要，直接决定了制备出偏光膜的光学和机械性能，溶胀状态的研究是偏光膜加工中的重点。

1.3 拉伸对络合物形成的影响

研究表明，拉伸能够显著促进 PVA-I 络合物的形成。Miyasaka 等人选择使用浓度不足以形成 PVA-I 络合物的碘溶液进行实验，用来定量研究拉伸对 PVA-I 络合物形成的诱导作用¹⁶。他们将 PVA 放置在碘浓度不足以生成 PVA-I 络合物的碘溶液中，碘的吸收导致薄膜变为了棕红色，当施加拉伸时，薄膜的颜色从棕红色转变为蓝色，表明拉伸过程中形成了 PVA-I 络合物³³⁻³⁴。

如图 1.4 所示，他们利用可见光光谱法研究拉伸前后样品的吸收光谱，通过比较溶液中拉伸 300% 的样品、空气中拉伸 300% 后浸润的样品以及未进行拉伸直接浸润的样品的吸收光谱，他们发现所有拉伸样品都在波长 700 nm 处存在吸收峰，而在溶液中拉伸的样品表现出更强的吸收峰，这与拉伸诱导的结构形成、晶体破坏诱导的 PVA-I 的络合反应相关，而未拉伸样品则几乎不存在这一吸收峰^{16, 33}。

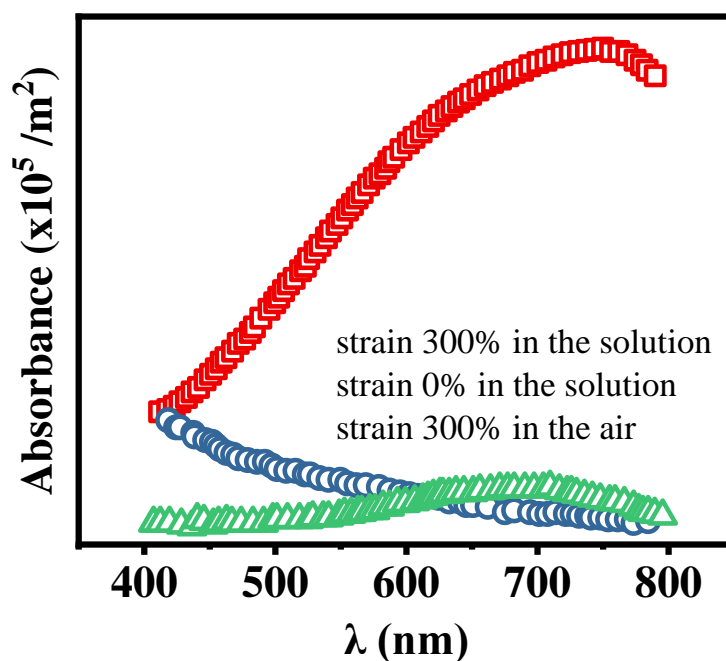


图 1.4 30 °C， 3×10^{-4} mol/l 碘溶液中不同样品的吸收光谱^{16, 33}

进一步的，根据拉伸回复过程中，PVA-I 络合物在拉伸诱导下发生的可逆的络合与解络合反应，他们定义 g_c 和 g_s 分别为 PVA-I 络合物相和没有形成 PVA-I 络合物相的自由能。 g_s 不仅依赖于碘和 PVA 的浓度、外界温度，还与 PVA 分子量的构象能有关。他们定义 T_d 为 $g_c = g_s$ 时的转变温度^{18, 29}。

$$T_d = \Delta H_{\text{comp}} / \Delta S_{\text{comp}} \quad (1.3)$$

其中 ΔH_{comp} 和 ΔS_{comp} 分别是 PVA-I 络合物相和没有形成 PVA-I 络合物相的焓与熵的差值。因此, T_d 与碘浓度以及 PVA 分子链的状态相关, 其中 PVA 分子链的状态可以用溶胀度来定义。当浸润溶液温度高于 T_d 时, 不会有 PVA-I 络合物的生成。当 PVA 无定形部分的分子链得到延伸导致其构象熵降低, g_s 上升, 转变温度也增加。当浸润溶液温度低于 T_d 时, PVA-I 络合物开始出现。而硼酸和缩甲醛化反应对于 PVA-I 络合物生成的促进作用, 都可以用 PVA 分子链的熵被降低来解释。

Zhang Qianlei 等人利用同步辐射原位宽角技术研究了水溶液中拉伸对于 PVA 自身结构的影响⁴¹, 图 1.5 中给出了他们构建的拉伸模型⁵²。他们发现, PVA 在拉伸过程中, 拉伸诱导的纤维形成经历了初始片晶的熔融和纤维再生过程, 而温度能够影响纤维排布的规整性, 而 Miyasaki 等人的实验证明拉伸过程中纤维间伸展的 PVA 分子链是结晶的前驱体³⁷⁻³⁸。

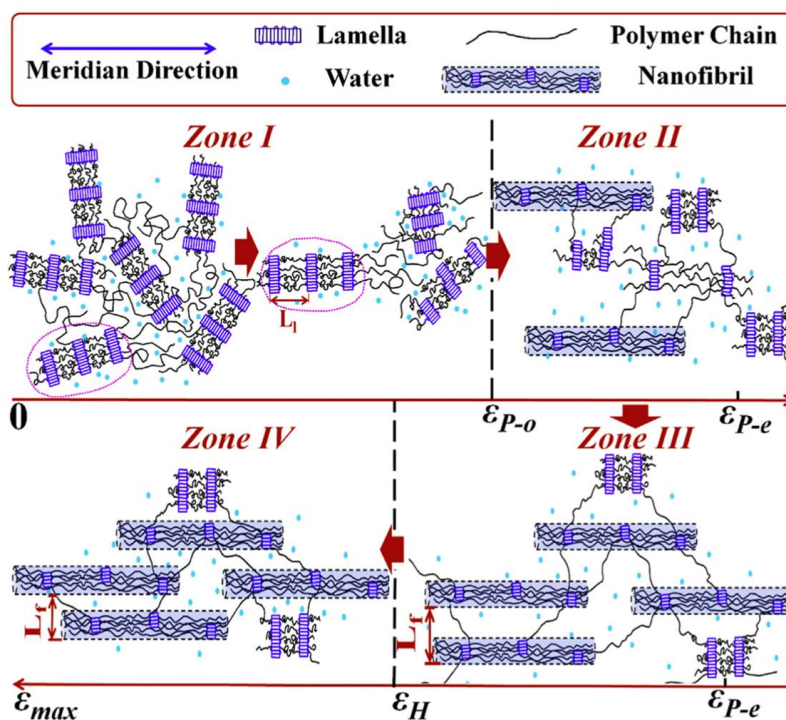


图 1.5 PVA 在水溶液中拉伸的结构演化模型图⁴¹

此外, Miyasaki 等人研究发现, 在拉伸过程中, 吸收的碘在无定形中起到了交联的作用³⁹。

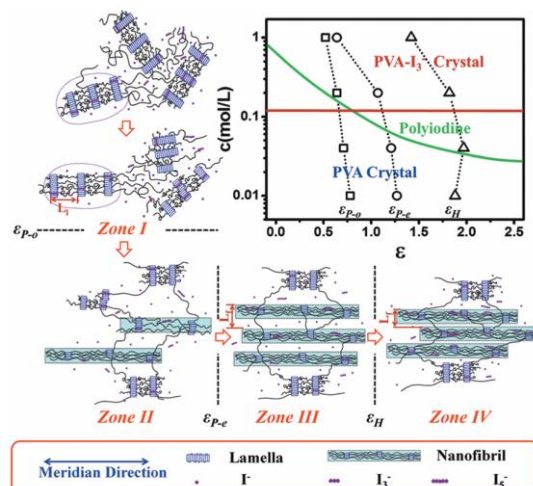


图 1.6 PVA 在碘溶液中拉伸的结构演化模型图及二色性物质演化相图⁵³

Zhang rui 等人更进一步得研究了碘溶液中拉伸对于聚碘离子和 PVA 自身结构的影响⁵³，并将实验扩展到了更高的碘浓度，他们认为，PVA-I 络合物形成是拉伸和碘浓度两个外场协同作用的结果，拉伸造成的熵减作用促进了络合物的形成。高浓度的碘溶液下产生的 PVA-I₃⁻ 晶体是因为化学势的作用，并根据拉伸的结果绘制出了应变、碘浓度下的相图(图 1.6)⁵⁴。

1.4 硼酸交联过程对络合物形成的影响

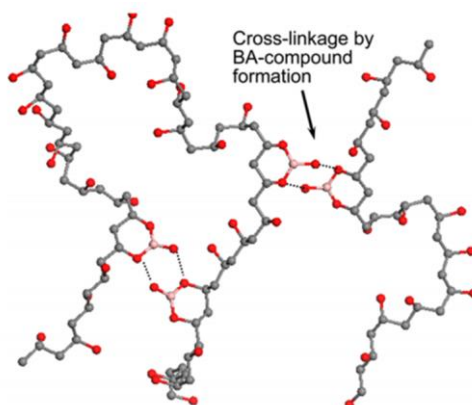


图 1.7 PVA 与硼酸形成的交联结构³¹

硼酸对于二色性物质生成以及促进力传递的作用使得硼酸交联步骤在偏光膜加工过程中不可或缺^{31, 35, 55-58}。Miyasaki 等人利用 DSC 手段和原位同步宽小

角技术, 研究了硼酸在 PVA 熔融过程中的交联作用⁵⁹。他们发现, 在硼酸溶液中浸泡后再干燥的 PVA 样品, 在 DSC 中表现出了更高的玻璃化转变温度, 表明硼酸进入 PVA 限制了 PVA 的链运动能力。另一方面, 原位同步采集的添加硼酸 PVA 样品熔融过程的宽角数据表明, 熔融、再结晶过程中发生的垂直和平行链方向出现的晶体增长, 被硼酸的加入所抑制, 进一步说明了硼酸加入引发的交联限制了链的运动能力导致结晶被抑制。基于这些实验结果, 他们研究了拉伸过程中硼酸的作用⁴⁰, 他们得出, 硼酸促进了无定形中分子链的取向并因为硼酸对于拉伸诱导结晶的抑制作用, 从而获得了更多的取向无定形部分。

Tashiro 等人研究了分子尺度的硼酸交联作用³¹, 他们分析了小分子戊二醇与硼酸的交联作用, 并通过拉曼光谱将 PVA 与硼酸的交联和戊二醇与硼酸的交联进行对应, 研究发现无定形中相邻 PVA 分子链通过形成硼酸形成的二聚环连接(图 1.7), 这一结构被认为能够将 PVA 薄膜以及 PVA-I 络合物稳定。

1.5 PVA 薄膜中形成的 PVA-I 络合物结构

将碘染后的 PVA 进行拉伸, 获得的 X 射线衍射图在子午线方向上出现条纹状的信号²⁹, 利用布拉格公式算出其周期为 310 pm, 归属于线性排列的聚碘离子信号, 并沿着拉伸方向进行取向排布。即使是未拉伸的 PVA 样品中也存在聚碘离子, 但因为其含量过低, 且取向度不明显, 几乎不能在 X 射线衍射图上看到其信号。作为偏光膜中起决定性作用的组分, 聚碘离子的结构的解析极为重要, 主要是几个重要的参数(1)参与形成 PVA-I 络合物中的聚碘离子所包含的碘离子数目;(2)参与形成 PVA-I 络合物中 PVA 的构象。对于第一个问题, 共振拉曼光谱⁴³⁻⁴⁴和化学计量分析的方法^{50, 60-61}能够很好得确定参与到形成 PVA-I 络合物中碘的形式。而对于第二个问题, Zwick¹⁸等人提出了 PVA 分子链螺旋包围碘的模型, Inagaki⁴⁴等人发现 PVA-I 络合物的共振拉曼光谱与 Amylose-I 的拉曼共振光谱一致作为实验支撑, 后者的结构已经得到较为精确的分析。另一方面, Rundle 与 Tebelev⁴等人提出了多条 PVA 分子链包裹聚碘离子的模型, 但是没有非常有力的实验证据。

1.5.1 PVA-I 络合物的模型结构

在图 1.8 中, 给出了 Miyasaka 等人构建的 PVA-I 络合物在无定形中的结构模型。他的模型包括了, I₅ 离子以及四根包围聚碘离子的间规 PVA 伸直构象链段, 四根链段相邻之间形成氢键, 每个链段沿链轴的相位差为重复距离的一半

(126 pm), 因此所有 OH 基团均可形成距离为 307 pm 的链间氢键。形成 PVA-I 络合物的 PVA 分子链构象不一定非常严格得按照模型所示, 部分无规的 PVA 构象也能够参与到络合物的形成。这一情形与 PVA 结晶相似: 对于自由基聚合没有控制构象的无规 PVA, 也能够获得较高的结晶度。但是, 由于参与到形成络合物 PVA 的序列长度要比晶体短得多, 形成 PVA-I 络合物所需要的立构规整度要更加严格。立构规整度上的缺陷会影响氢键的形成, 导致 PVA-I 络合物的稳定性下降。这也可以解释, 间规占主导的 PVA 所形成的 PVA-I 络合物的形成能力和稳定性都要比无规 PVA 形成的 PVA-I 络合物要强。Murahashi 等人^{23, 25}也报道了 1,2-二醇结构将会导致 PVA 形成 PVA-I 络合物的能力和稳定性变差。但 Miyasaka 等人构建的模型也是基于间接的实验证据, 如 X 射线获得的聚碘离子周期性结构、间规 PVA 形成 PVA-I 络合物的能力及稳定性比无规 PVA 要强, 而等规 PVA 无法形成 PVA-I 络合物等。

图 1.9²⁰ 给出了相同条件下, 间规占主导的 PVA 所能形成的 PVA-I 络合物的含量要远高于无规 PVA, 同时, 间规占主导的 PVA 所形成的 PVA-I 络合物在 85 °C 时完全消失, 而无规 PVA 形成的 PVA-I 络合物在 60 °C 时消失。需要注意的是, 间规含量过高的 PVA 样品, 其具有较高的结晶度, 溶胀程度和拉伸能力有限, 在前面的章节里提到过溶胀度和拉伸对于 PVA-I 络合物的形成非常关键, 因此, PVA 中的间规部分含量是溶胀性能、拉伸性能、反应活性、反应稳定性几个因素综合考虑的结果。

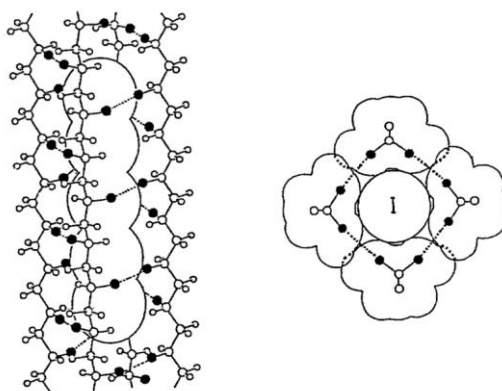


图 1.8 无定形中形成的 PVA-I 络合物模型图³⁶

当然, 间规含量占主导的 PVA 有利于 PVA-I 络合物形成这一结论, 并不能区分 Zwick 的螺旋模型和 Miyasaka 的伸直链包围模型。但前文中提到的拉伸导

致的链伸直能够极大地促进 PVA-I 络合物形成则是支持 Miyasaka 伸直链包围模型的一个非常有力的证据。

对于参与到 PVA-I 络合形成的 PVA 分子链数，多个实验的结果表明，聚碘离子在 PVA 分子链中不止与一条分子链发生作用。Miyasaka 等人发现，在碘溶液中拉伸的 PVA 的取向度要高于在染料中拉伸的 PVA；而 Miyasaki 等人发现，PVA 在溶液拉伸中，起到了交联的作用。这些证据都表明，不止一条 PVA 分子链参与形成 PVA-I 络合物，而四条分子链恰好能够将碘进行包围。

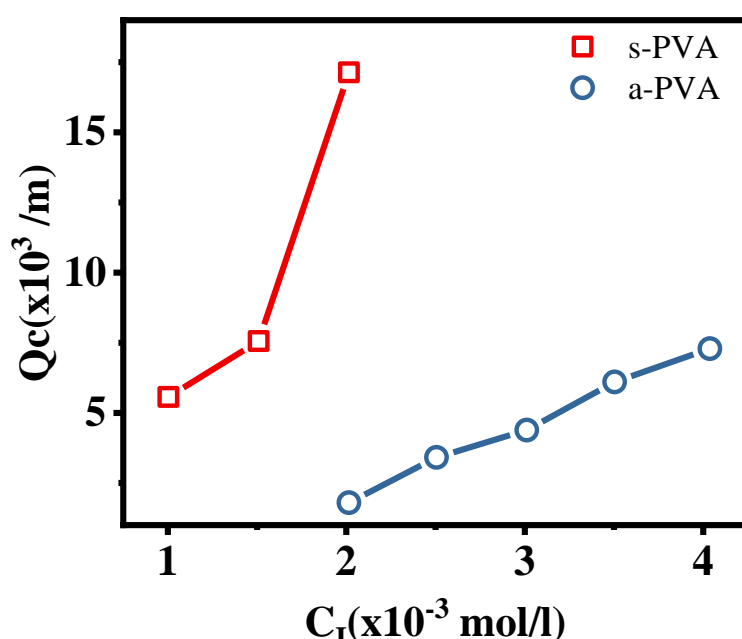


图 1.9 s-PVA 和 a-PVA 在不同碘浓度溶液中形成的络合物含量⁵¹

不止如此，可以合理地推测，受到晶体界面限制的无定形分子链，薄膜状态下很难形成一个螺旋来包围一个聚碘离子。考虑到溶液状态下和薄膜状态下获得的 PVA-I 热稳定性、光学性能等的相似性，PVA 伸直链包围模型同时适用于溶液状态下以及薄膜状态下的 PVA-I 络合物的形成。

1.5.2 参与到形成 PVA-I 络合物中聚碘离子的相干长度

在前文中提到过，将 PVA 薄膜在相当低碘浓度的溶液中进行拉伸，能够获得在 X 射线衍射图子午线方向上出现的条纹状信号。利用谢乐公式，根据获得样品条纹信号的半峰宽可以计算聚碘离子相干长度为 4.5 nm⁴²，相当于 3 个 I₅⁻

离子或者 5 个 I_3^- 离子的长度。Miyasaka 等人同样利用聚碘离子信号的峰宽计算了聚碘离子的长度⁶²，图 1.10 中给出了碘染前后，宽角二维图在子午线方向上碘染前后的一维积分曲线以及他们的差值。在图 1.10 中， $2\theta=29^\circ$ 峰位处对应的为周期 310 pm 样品的信号，归属于聚碘离子，而 $2\theta=61^\circ$ 的峰位归属于前者的二阶峰。

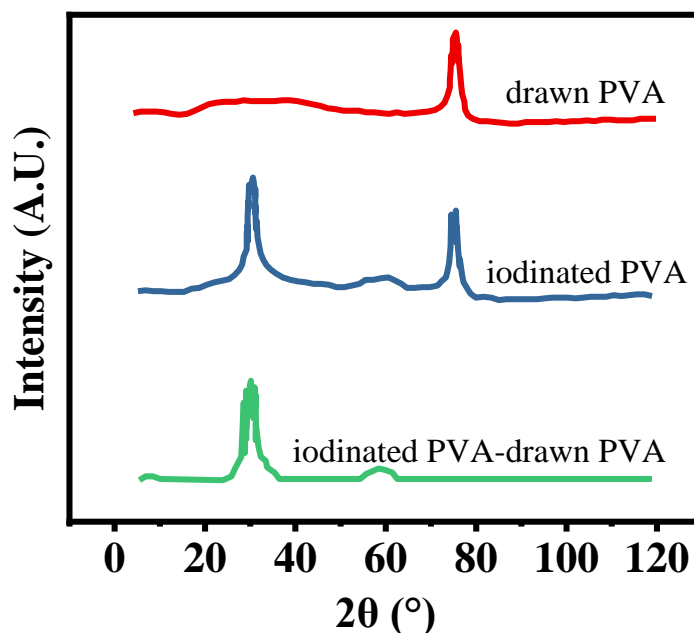


图 1.10 拉伸 PVA、碘染 PVA 一维曲线及其差值⁴²

Miyasaka 等人计算获得其中聚碘离子的相干长度为 3.3 nm，尽管数值小于 Haisa 等人的 4.5 nm，但是其长度仍大于两个碘五离子的长度。从随着拉伸不断变得尖锐的 X 射线衍射峰上来看，聚碘离子并不是孤立的而是随着拉伸逐渐发生聚集增长的。

1.5.3 PVA-I 形成的几种晶体形式

Hess 等人的研究了在碘浓度大于 1.5×10^{-2} mol/l 的溶液中拉伸获得的 PVA 样品，其宽角衍射图会在赤道线方向出现新的点状信号。在碘浓度 2×10^{-2} mol/l 中制备的 PVA 样品，其在 $2\theta=6.6^\circ$ 和 13.5° 位置处出现的对应空间周期 1338 pm 和 658 pm 的衍射峰，并不归属于 PVA 自身晶体的信号。同时，随着碘浓度的增加，原本 $(101/10\bar{1})$ 晶面所在衍射峰位于 $2\theta=19.5^\circ$ 处，其峰位向更高处发生移动。这

些数据都表明，在高度碘染情况下，形成了 PVA-I 共晶结构，其不断变宽的峰位表明其中所含的不均匀结构不断增加。除了在赤道线方向发生显著变化的衍射峰变化以外，(020)晶面的峰位即使是在碘吸收超过 50 wt%的情况下，也几乎不发生变化。

这一数据说明，垂直于 PVA 链方向的周期性结构受到碘染的影响要远大于平行于链方向上的。结合这些数据，Miyasaka⁶² 等人给出了如图 1.11 所示的 PVA-I 晶体模型。

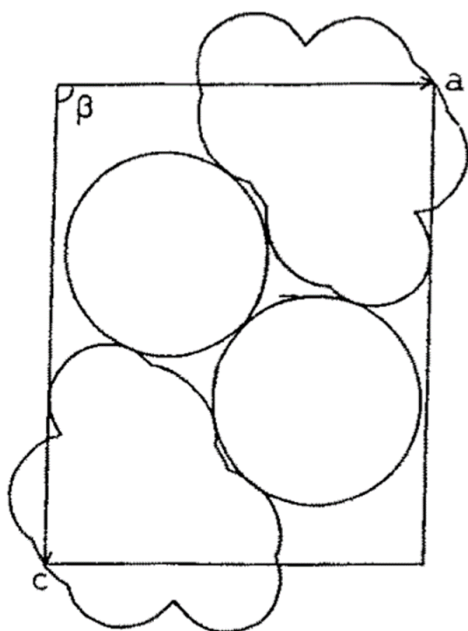


图 1.11 PVA-I 晶体模型图³⁶

图 1.11 给出了垂直于分子链 b 轴的 ac 平面图，其中 215 pm 代表碘原子的范德华直径。这一模型建立在 Bunn's 提出的 PVA 晶体模型上，其间规构象的两条 PVA 分子链通过羟基形成分子间氢键，在原始 PVA 晶胞中其中一条分子链被碘所代替，导致其 c 轴长度几乎是原始长度的两倍，这与根据一维积分曲线计算获得的结果一致。在宽角一维曲线中，不断变宽的衍射峰以及不断向高角度迁移的衍射峰位置都表明碘染过程不是一个均一的过程，其中包含多种类型的共晶结构，因此 Miyasaka 等人提出的这一模型并不能代表所有的共晶结构。

Tashiro^{31, 48-49, 63-68} 等人观察到不同条件下制备出的三种 PVA-I3-晶体形成(图 1.12)，在 0.1-0.5 M 的 KI/I_2 溶液中生了与 PVA 晶体共存，形成超晶格结构的 complex I，在 1-3 M 的 KI/I_2 溶液中，PVA 分子链绕分子链旋转 38° 形成 complex

II, 而在 3M 的 HI/I₂ 溶液中, 长时间的浸润后能够形成 complex III。

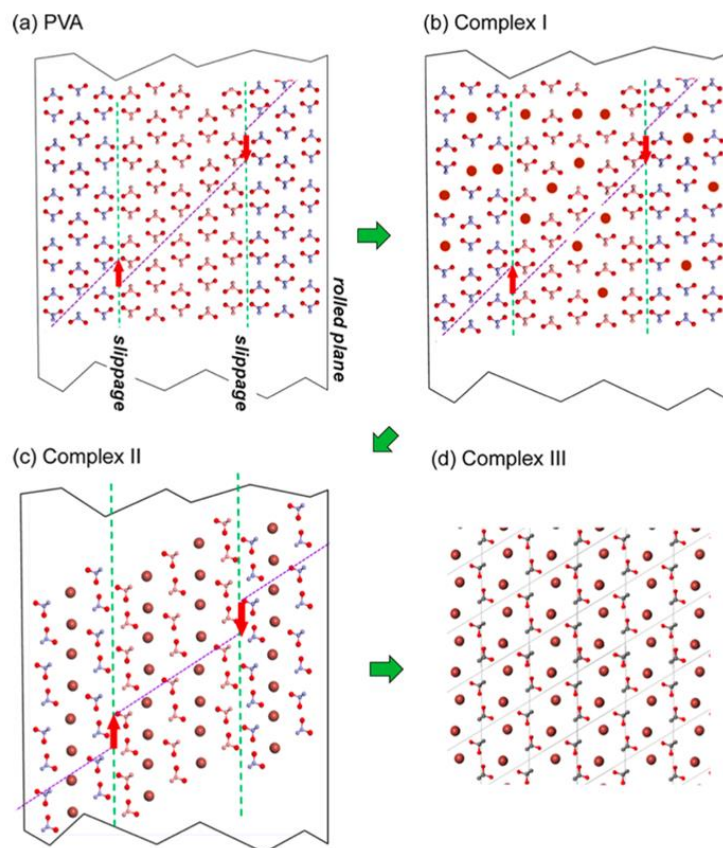


图 1.12 PVA、PVA-I 晶体 complex I II III 结构示意图⁴⁹

1.6 本论文的选题依据及研究内容

以上的研究分别介绍了偏光膜在加工过程中主要经历的几个外场以及结构对外场的响应 (1.2-1.4) 和不同环境中的聚碘离子结构 (1.5), 但大部分实验都是在结构达到平衡时测定的静态样品。但实际加工过程中, PVA、PVA-I 络合物形成是动态非平衡的。然而加工过程中的结构演化规律对于实际生产有着更加重要的指导意义。

本论文主要关注偏光膜在加工过程中, PVA、PVA-I 络合物在多外场加工过程中, 结构的演化规律。偏光膜的加工经历: 膨润、碘染、交联、拉伸几个步骤, 其过程都发生在相应的水溶液中, 考虑到溶液对于各种检测手段中的电磁波强烈的吸收作用, 绝大多数的实验手段都无法用来检测加工过程中的结构变化。伴随着同步辐射技术的发展, 高通量的检测手段得以应用于加工过程的检测。结合同步辐射的高通量以及相应的技术改进, 使得原位观察偏光膜加工过

程的结构变化得以实现。

本论文主要从以下几个方面进行研究：

(1) 采用波长可调谐、强度高的量子级联激光器与偏振调制高速的光弹调制器结合的方法，设计了高时间分辨的取向检测光路。利用倍频延时电路，以光弹调制器自身的频率的两倍频来激发激光器，并通过延时的方法，弥补了光程差和信号在电路中传递的时间差，将量子级联激光器的脉冲光与光弹调制器的偏振调制频率完全匹配。另外，通过设计数据处理程序，只处理脉冲部分的信号，从而大大减少了数据量，提高了数据处理的速度。为了验证光路设计的有效性，我们将此光路与双向拉伸装置联用，测定了双向拉伸过程中，等规聚丙烯 (iPP) 材料的取向随应变变化的行为。并通过使用傅里叶红外 (FTIR) 测定离线样品取向与原位拉伸的结果进行比较，确定了实验光路的有效性，同时考虑数据在传输和存储过程中的损失，我们的取向检测时间分辨约为 20 μs 。

(2) 借助溶液拉伸装置和同步辐射宽小角 X 射线检测手段，研究了在不同硼酸浓度下，拉伸过程中 PVA 不同尺度结构的演化过程。根据力学数据和宽小角 X 射线的结果，我们构建了 PVA 在不同硼酸浓度下拉伸的力学模型。

(3) 借助溶液拉伸装置和同步辐射宽小角 X 射线检测手段，研究了不同硼酸浓度中，PVA 拉伸过程中，聚碘离子的演化规律。我们得出，相比于 PVA 中的晶体，PVA-I₃⁻晶体的稳定性要差一些，这也导致了高碘浓度中，拉伸薄膜的整体结晶度在更小的应变发生下降。在晶体破坏后形成的部分有序无定形中，聚碘离子生成。而在拉伸过程中逐渐取向的无定形，也与碘络合形成聚碘离子。需要提的一点是，PVA-I₃⁻晶体从规则排列的 PVA-I 络合物中形成，经历了初始 PVA 晶体溶液，PVA-I₃⁻晶体重新生成两个步骤。与 PVA 结合形成 PVA-I₃⁻保证了 I₃⁻以晶体形式存在，这为制备高耐候性偏光膜提供了一个新的思路，我们的工作为制备出高耐候的 PVA 偏光膜提供了一个很好的加工窗口选择。

(4) 参考了实际应用中聚乙烯醇在高湿度环境下的失效的条件，通过将聚乙烯醇薄膜的应变固定，不断通入湿气，利用同步辐射宽角 X 射线采集加湿过程的结构变化，结合加湿过程中力学性能的数据，研究了加湿过程中，聚乙烯醇薄膜自身的结构变化以及其中二色性物质的演化。

参考文献

1. Schenck, H.-U.; Simak, P.; Haedicke, E., Structure of polyvinylpyrrolidone-iodine

- (povidone-iodine) [J]. *Journal of pharmaceutical sciences*, 1979, 68 (12), 1505-1509.
2. Kawaguchi, A., Structure of iodine-nylon 6 complex: 1. The investigation of the lattice constants and hydrostatic compression of the complex crystal [J]. *Polymer*, 1992, 33 (18), 3981-3984.
 3. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative crystal structure analysis of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes on the basis of 2D X-ray diffraction, Raman spectra, and computer simulation techniques [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (7), 2138-2148.
 4. Rundle, R.; Foster, J. F.; Baldwin, R., On the nature of the starch-iodine complex1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66 (12), 2116-2120.
 5. Freudenberg, K.; Schaaf, E.; Dumpert, G.; Ploetz, T., Neue ansichten über die stärke [J]. *Naturwissenschaften*, 1939, 27 (51), 850-853.
 6. Herrmann, W. O.; Haehnel, W., Über den oly - vinylalkohol [J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1927, 60 (7), 1658-1663.
 7. Yosomiya, T.; Suzuki, Y.; Yosomiya, R., Polarization characteristics of poly (vinyl alcohol) films containing metal iodide [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, 230 (1), 171-178.
 8. Land, E. H.; Rogers, H. G., Light polarizer. Google Patents: 1939.
 9. 张海鹏; 陈金耀; 曹亚, 聚乙烯醇薄膜在碘液染色后的结构演变 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35 (04), 64-67.
 10. Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y., Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons [J]. *Macromolecules*, 1972, 5 (5), 577-580.
 11. 李岩, TFT-LCD 偏光片用内保护膜发展现状与趋势 [J]. *化学工业*, 2020, 38 (04), 55-56.
 12. 马佳春; 李铭全, OLED 用偏光片的研究进展 [J]. *光电子技术*, 2017, 37 (04), 285-288.
 13. Kaiho, T., *Iodine chemistry and applications*. John Wiley & Sons: 2014.
 14. Staudinger, H.; Leupold, E., ber Isopren und Kautschuk, 41. Mitteil.: ber die Hydrierung von Kautschuk und Balata [J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1934, 67 (2), 304-311.
 15. Song, Y.; Zhang, S.; Kang, J.; Chen, J., et al., Water absorption dependence of the formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes for poly(vinyl alcohol) films [J]. *RSC Advances*, 2021, 11 (46), 28785-28796.
 16. Oishi, Y.; Yamamoto, H.; Miyasaka, K., Structure of poly (vinyl alcohol)-iodine complex in water swollen film [J]. *Polymer journal*, 1987, 19 (11), 1261-1268.

17. Gally, W., The Sorption of Iodine by Polyvinyl Alcohol [J]. Canadian Journal of Research, 1936, 14 (3), 105-113.
18. Zwick, M., Poly (vinyl alcohol)–iodine complexes [J]. Journal of applied polymer science, 1965, 9 (7), 2393-2424.
19. Choi, Y. S.; Miyasaka, K., Structure of poly (vinyl alcohol) - iodine complex formed in the amorphous phase of poly (vinyl alcohol) films [J]. Journal of applied polymer science, 1993, 48 (2), 313-317.
20. Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties [J]. Structure in Polymers with Special Properties, 1993, 91-129.
21. Sakuramachi, H.; Choi, Y.-S.; Miyasaka, K., Poly (vinyl alcohol)-iodine complex in poly (vinyl alcohol) films soaked at high iodine concentrations [J]. Polymer journal, 1990, 22 (7), 638-642.
22. Hayashi, S.; Kobayashi, M.; Shirai, H.; Hojo, N., Molar absorption coefficient of the iodine molecule in the blue complex between partially formalized poly (vinyl alcohol) and iodine - iodide [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1978, 179 (5), 1397-1401.
23. Kikukawa, K.; Nozakura, S.-i.; Murahashi, S., Iodine Reaction of Poly (vinyl alcohol) Fractionated by Foaming [J]. Polymer Journal, 1972, 3 (1), 52-59.
24. Imai, K.; Matsumoto, M., The effect of stereoregularity on the polyvinyl alcohol–iodine reaction [J]. Journal of Polymer Science, 1961, 55 (161), 335-342.
25. Kikukawa, K.; Nozakura, S.-i.; Murahashi, S., Effect of 1, 2-Glycol Structure and Stereoregularity of Poly (vinyl alcohol) on Poly (vinyl alcohol)–Iodine Reactions [J]. Polymer Journal, 1971, 2 (2), 212-219.
26. Hayashi, S.; Kawamura, C.; Takayama, M., Color reactions of poly vinyl acetate and its derivatives with iodine [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1970, 43 (2), 537-542.
27. Hayashi, S.; Tanabe, Y.; Hojo, N., The color reaction between partially saponified poly (vinyl acetate) and iodine - iodide in the presence of boric acid [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1977, 178 (6), 1679-1687.
28. Deuel, v. H.; Neukom, H., Über die reaktion von borsäure und borax mit polysacchariden und anderen hochmolekularen polyoxy - verbindungen [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1949, 3 (1), 13-30.
29. West, C. D., Structure—Optical Studies. II. Aqueous Dispersion of Polyvinyl Borate—Iodine

- and Its Heat of Formation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17 (2), 219-220.
30. Pritchard, J.; Akintola, D., Complexation of polyvinyl alcohol with iodine: analytical precision and mechanism [J]. *Talanta*, 1972, 19 (7), 877-888.
31. Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T., et al., Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118 (22), 6032-7.
32. Shibayama, M.; Sato, M.; Kimura, Y.; Fujiwara, H., et al., ¹¹B nmr study on the reaction of poly (vinyl alcohol) with boric acid [J]. *Polymer*, 1988, 29 (2), 336-340.
33. Kojima, Y.; Furuhashi, K. I.; Miyasaka, K., Sorption and permeation of iodine in water - swollen poly (vinyl alcohol) membranes and iodine complex formation [J]. *Journal of applied polymer science*, 1985, 30 (4), 1617-1628.
34. Kojima, Y.; Furuhashi, K.; Miyasaka, K., Hydraulic permeability of water in poly (vinyl alcohol) membranes as a function of the degree of hydration [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28 (7), 2401-2410.
35. Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123 (2), 672-681.
36. Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in Polymers with Special Properties*, Springer: 1993; pp 91-129.
37. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Sakai, M., et al., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress– strain relationship [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (23), 8277-8284.
38. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Shintani, T., et al., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (8), 2921-2929.
39. Miyazaki, T.; Katayama, S.; Funai, E.; Tsuji, Y., et al., Role of adsorbed iodine into poly(vinyl alcohol) films drawn in KI/I₂ solution [J]. *Polymer*, 2005, 46 (18), 7436-7442.
40. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Hoshiko, A.; Shimokita, K., et al., Evaluation of oriented amorphous regions in polymer films during uniaxial deformation; structural characterization of a poly(vinyl alcohol) film during stretching in boric acid aqueous solutions [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55 (3), 513-522.

41. Zhang, Q.; Zhang, R.; Meng, L.; Ji, Y., et al., Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2018, 142, 233-243.
42. Haisa, M.; Itami, H., X-Ray Diffraction Study of the Polyvinyl Alcohol-Iodine System [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61 (6), 817-818.
43. Heyde, M.; Rimai, L.; Kilponen, R.; Gill, D., Resonance-enhanced Raman spectra of iodine complexes with amylose and poly (vinyl alcohol), and of some iodine-containing trihalides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, 94 (15), 5222-5227.
44. Inagaki, F.; Harada, I.; Shimanouchi, T.; Tasumi, M., The resonance Raman spectrum of the poly (vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, 45 (11), 3384-3388.
45. Teitelbaum, R. C.; Ruby, S. L.; Marks, T. J., A resonance Raman/iodine Moessbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine vapor preparations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102 (10), 3322-3328.
46. Tebelev, L.; Mikul'skii, G.; Korchagina, Y. P.; Glikman, S., Spectrophotometric Analysis of the Reaction of Iodine with Solutions of Polyvinyl alcohol [J]. *Polymer Science USSR*, 1965, 7 (1), 132-138.
47. Hess, K.; Kiessig, H., Über Langperioden-Interferenzen bei synthetischen Fasern [J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1953, 130 (1), 10-19.
48. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (7), 2138-2148.
49. Tashiro, K.; Kusaka, K.; Yamamoto, H.; Hanesaka, M., Introduction of Disorder in the Crystal Structures of Atactic Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (15), 6656-6671.
50. Yokota, T.; Kimura, Y., A peculiar temperature - dependent behavior of iodine species at the formation of chromophore between iodine and aqueous poly (vinyl alcohol) [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1984, 185 (4), 749-755.
51. Choi, Y.-S.; Oishi, Y.; Miyasaka, K., Change of poly (vinyl alcohol) crystal lattice by iodine sorption [J]. *Polymer journal*, 1990, 22 (7), 601-608.
52. 张前磊. 高分子薄膜的拉伸加工物理研究. 博士, 中国科学技术大学, 2019.

53. Zhang, R.; Zhang, Q.; Ji, Y.; Su, F., et al., Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Soft Matter*, 2018, 14 (13), 2535-2546.
54. 张瑞. 同步辐射 X 射线研究聚乙烯醇薄膜在碘液中拉伸. 硕士, 中国科学技术大学, 2017.
55. Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (9), 969-981.
56. Woo, J. Y.; Shin, E. J.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawability of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films [J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65 (2), 169-180.
57. Wang, H. H.; Shyr, T. W.; Hu, M. S., The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent [J]. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74 (13), 3046-3052.
58. Ohishi, K.; Itadani, T.; Hayashi, T.; Nakai, T., et al., Role of boric acid in the formation of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes in undrawn films [J]. *Polymer*, 2010, 51 (3), 687-693.
59. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Akane, S.; Itou, T., et al., Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid [J]. *Polymer*, 2010, 51 (23), 5539-5549.
60. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 2. Anomalous slow quenching of the chromophore after extraction of free iodine with carbon tetrachloride [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985, 186 (3), 549-557.
61. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 3. Treatment of the blue - colored solution with anion exchange resin to separate the cage species of iodine [J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1986, 7 (5), 249-253.
62. Choi, Y.-S.; Miyasaka, K., X-ray study on the structure of the poly (vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Polymer journal*, 1991, 23 (8), 977-981.
63. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (24), 8867-8876.
64. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., The effect of counter cation species on the formation of various crystal forms and their phase transition behavior of poly(vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Polymer*, 2016, 89, 81-93.
65. Yoshioka, T.; Tashiro, K.; Ohta, N., Observation of Water-Stimulated Supercontraction of

Uniaxially Oriented Poly(vinyl alcohol) and the Related Hierarchical Structure Change Revealed by the Time-Resolved WAXD/SAXS Measurements [J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (7), 2803-2813.

66. Tahara, D.; Ninh, T. H.; Yamamoto, H.; Tashiro, K., Metropolis Monte Carlo Simulation of Two-Dimensional Small-Angle X-ray Scattering Patterns of Oriented Polymer Materials [J]. *Macromolecules*, 2019, 53 (1), 276-287.

67. Takahama, T.; Saharin, S. M.; Tashiro, K., Details of the intermolecular interactions in poly(vinyl alcohol)-iodine complexes as studied by quantum chemical calculations [J]. *Polymer*, 2016, 99, 566-579.

68. Tashiro, K.; Gakhutishvili, M., Crystal structure of cellulose-iodine complex [J]. *Polymer*, 2019, 171, 140-148.

第 2 章 原位高通量表征方法

2.1 同步辐射光源

运动速度接近光速的带电粒子在电磁场中偏转时，沿着其运动方向的切线方向会产生一种电磁辐射，因为最先在电子同步加速器上发现，故得名同步辐射。Lienard 在 1898 年首先预测了这一现象¹⁻²，而在 1944 年 Ivanenko 和 Pomeranchuk 以及 Schwinger 在 1946 年给出了完整的理论³⁻⁴。

同一年，实验学家 Blewett 对同步辐射造成的能力损失进行了测量⁵，但是他没有测量到同步辐射本身。第一个研究同步辐射性质的实验是由 Elder 等人完成。很快科学家都意识到尽管同步辐射阻碍了同步加速器中粒子加速能量的提高，但是获得的同步辐射具有波长覆盖范围宽泛、远高于传统光源的强度、高的准直性和偏振性以及脉冲特性，是能够用于许多科学研究的新型光源。在 1956 年，Tamboulian 和 Hartmann 证明利用同步辐射可以进行真空紫外光谱的实验⁶。而在 1971 年，Rosenbaum, Holmes 和 Witz 开展了同步辐射的 X 射线衍射实验⁷。

同步辐射光源凭借其出色的性能，在各个领域中得到越来越广泛的使用。对于具有周期性结构的聚合物来说，X 射线衍射技术是用来表征其中晶体结构、片晶结构、纤维结构等多尺度结构的有力工具，但是普通 X 射线衍射仪因为光强较弱的原因，测量样品所用时间长、得到信号信噪比差，几乎不能用来测定原位加工过程的动态结构变化。聚合物材料的性质，一方面由其自身化学结构决定，但更大程度上依赖于加工过程和后处理过程引起的取向结构、晶体结构等的变化⁸⁻¹³。

同步辐射光源为原位检测提供了可能，其超高的光通量使得几秒甚至几毫秒就能获得一个完整的衍射图样，并且具有很好的信噪比。同步辐射的发展也极大地促进了高分子理论的进步。

2.1.1 剪切诱导的结晶过程

Su Fengmei 等人设计了一套纤维诱导剪切装置¹⁴，结合同步辐射微焦点 X 射线衍射技术，研究了时间、空间中拉伸对于结晶的影响。他们发现，高速剪切作用下，前驱体结构取决于剪切温度。当剪切温度在熔点附近或以下时，在剪切停止后能够立即观察到结晶前驱体¹⁵。当剪切温度在熔点和平衡熔点之间时，晶体的衍射信号消失，而冷却后纤维表面立即出现圆柱状微晶表明非晶前驱体

的产生，而且其结构在 SR- μ SXRD 检测时间内保持稳定。这一研究结果很好得帮助我们了解聚合物中流动对预有序结构生成的诱导作用，对于流动场诱导结晶给出了更加清晰直观的图像。

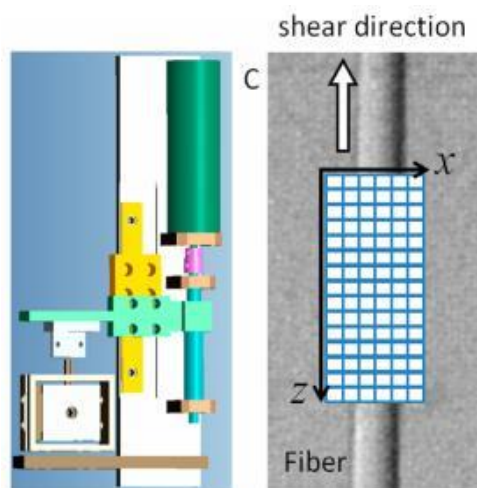


图 2.1 与同步辐射联用的纤维诱导拉伸装置¹⁴

2.1.2 拉伸过程中形变与相变

Lin Yuanfei 等人研究了聚丙烯材料在 40 °C 条件下，循环拉伸过程中结构的变化规律¹⁶⁻¹⁷。他们的研究表明，由平行排列片晶簇组成的等规聚丙烯薄膜，是用来研究片晶簇变形的理想模型¹⁸。不同于绝大多数半晶聚合物，除了应力引起的可逆弹性变形，在循环测试过程中，其晶体参数如结晶度、晶面间距、相关长度以及链取向都能在回复完成后基本完全回复。根据同步拉伸-回复过程中采集的宽角数据和力学数据，他们提出片晶间无定形微相分离的成核与生长过程是可逆的。这一现象也同样发生在聚乙烯薄膜中，说明了这一理论的普适性。

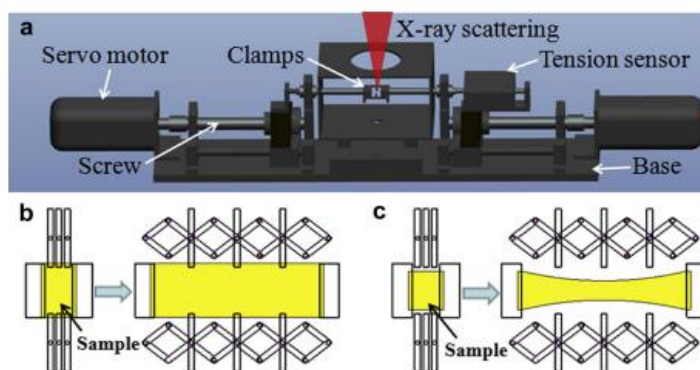


图 2.2 与同步辐射联用的往复循环拉伸装置¹⁶⁻¹⁷

2.1.3 取向结构的结晶行为

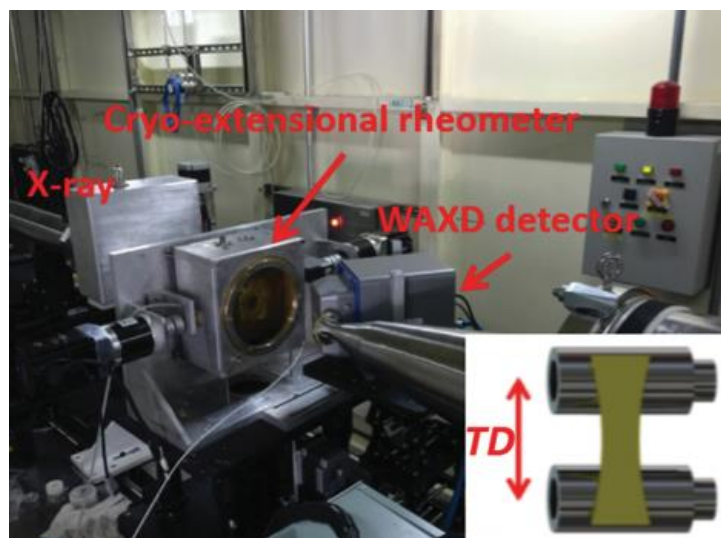


图 2.3 与同步辐射联用的超低温拉伸装置¹⁹

Chen Pinzhang 等人设计了以液氮为冷媒，能够与同步辐射联用的超低温拉伸装置，他们利用这一装置研究了橡胶在拉伸过程中的结晶行为¹⁹。他们发现，取向无定形的含量随拉伸单调增加，但在关键应变点后，取向无定形含量会进入一个平台阶段，结合（110）和（113）晶面的晶粒尺寸的变化，他们认为结晶生长过程消耗的取向无定形含量与拉伸诱导生成的取向分子链达到了平衡，而这一规律在聚异丁烯-异戊二烯橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶中都普遍适用，这一研究解释了低温条件下，橡胶材料发生的拉伸诱导结晶和分子链取向对于其机械性能增强的作用²⁰。

2.2 量子级联激光器

红外光谱自上世纪 40 年代以来，获得了长足的发展，在科学和技术研究中起到的作用不可忽略。红外光谱一般利用红外分光光度计设计，主要由红外辐射光源、样品室、单色器、检测器、电子放大系统、光路系统几个部分组成，其中红外辐射光源是其中最重要的组成，决定了红外光谱的频率范围，常见的有：能斯特灯、硅碳棒、氧化铝棒等。但是这些光源因为其自身结构和性能的限制，在要求更加动态化、精细化、定量化的检测中，逐渐不能满足要求。新一代的量子级联激光器作为波长可调谐的红外激光器光源，是红外光谱技术发展的重要新型光源。

早在 1974 年, Dingle 和 Henry 研制了量子阱激光器可以说是量子级联激光器发展历程中的重要一步²¹, 其原理是通过调控量子阱的厚度来调制激光器的出射波长, 而真正意义上的第一台量子级联激光器诞生于 1994 年贝尔实验室, 由 Faist, Capasso, Sivco, Hutchinson, 和 Cho 等人共同研究而得²²。自那时起, 量子级联激光器的研究得到了迅速的发展。

不同于传统传统半导体激光器, 量子级联激光器激光器通过外部调制光照射在激光器输出端面有源区, 导致激光器内部电子受激辐射, 由价带跃迁至导带激光上能级, 改变了激光器上能级的电子数分布从而改变激光输出增益, 实现对振幅的调制; 通过外部调制光照射在激光器输出端面有源区, 改变激光器内部能级的电子分布, 而电子数分布将直接影响其折射率, 可以实现对波长的调制²³, 量子级联激光器的这些特性, 决定了其具有窄的脉冲宽度、可调谐、宽范围的波长范围 (3.5-20 μm) 以及可以媲美同步辐射的出射强度, 除了以上优异的性能以外, 其小型化的设计也成为了实验室级别最佳的红外替代光源²⁴⁻²⁶。

当前以量子级联激光器为主要光源的光路设计主要应用于痕量气体浓度的检测、红外成像、蛋白质分析领域²⁷⁻²⁸。而在高分子领域, 近些年也发展了利用以量子级联激光器为主光源的光路设计, 如 Lu Jie 等人设计了以两台量子级联激光器为主的泵浦光路²⁹, 他们利用该光路研究了共振吸收对于熔融和结晶的影响, 以其中一台激光器作为激发光源用于加热基团, 而另一台激光器作为检测光源观察快速的熔融、结晶动力学; 而 Alexandre 和 Craig B 也利用量子级联激光器高强度的特性³⁰, 与 AFM 技术联用, 提供了纳米尺度空间分辨率的化学分析和成分映射。以量子级联激光器为主体的高通量红外光路设计, 正在为红外这一简单高效的表征方法带来新的曙光。

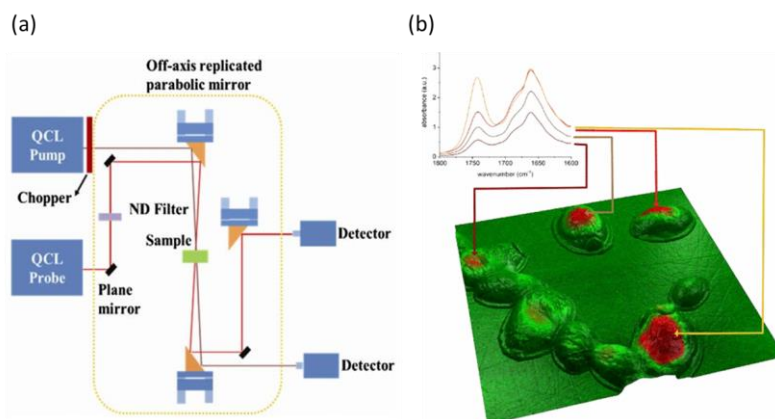


图 2.4 (a) 基于量子级联激光器的泵浦光路; (b) AFM-IR 吸收图谱³⁰

参考文献

1. Elsner, G.; Riekkel, C.; Zachmann, H. G., Synchrotron radiation in polymer science [J]. Characterization of Polymers in the Solid State II: Synchrotron Radiation, X-ray Scattering and Electron Microscopy, 1985, 1-57.
2. Winick, H.; Bienenstock, A., *Synchrotron radiation research*. Annual reviews Incorporated: 1978.
3. Iwanenko, D.; Pomeranchuk, I., On the maximal energy attainable in a betatron [J]. Physical Review, 1944, 65 (11-12), 343.
4. Schwinger, J. In *Electron radiation in high energy accelerators*, Physical Review, AMERICAN PHYSICAL SOC ONE PHYSICS ELLIPSE, COLLEGE PK, MD 20740-3844 USA: 1946; pp 798-799.
5. Blewett, J. P., Radiation losses in the induction electron accelerator [J]. Physical Review, 1946, 69 (3-4), 87.
6. Tomboulian, D. H.; Hartman, P., Spectral and angular distribution of ultraviolet radiation from the 300-Mev Cornell synchrotron [J]. Physical Review, 1956, 102 (6), 1423.
7. Rosenbaum, G.; Holmes, K. C.; Witz, J., Synchrotron radiation as a source for X-ray diffraction [J]. Nature, 1971, 230 (5294), 434-437.
8. 陈炜; 丛远华; 洪执华; 苏凤梅, et al., 同步辐射显微技术在高分子材料结构研究中的应用 [J]. 物理, 2012, 41 (04), 0-0.
9. 丛远华; 田楠; 王道亮; 李良彬, 同步辐射在研究 “高分子加工-结构-性能关系” 中的应用 [J]. 2011 中国材料研讨会论文摘要集, 2011.
10. 范庆荣; 沈德言, 同步辐射在分子研究中的应用 [J]. 高分子通报, 1990.
11. 李良彬; 王劼, 国内同步辐射发展状况及其在分子结构研究中可能的应用 [J]. 2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集 (上册), 2007.
12. 许璐; 柏莲桂; 颜廷姿; 王玉柱, et al., 同步辐射小角和广角 X 射线散射在分子材料研究中的应用 [J]. 高分子通报, 2010, 10, 1-26.
13. Chen, W.; Liu, D.; Li, L., Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X - ray and neutron scattering [J]. Polymer Crystallization, 2019, 2 (2), 10043.
14. Su, F.; Zhou, W.; Li, X.; Ji, Y., et al., Flow-induced precursors of isotactic polypropylene: An in situ time and space resolved study with synchrotron radiation scanning x-ray microdiffraction

- [J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (13), 4408-4416.
15. 苏凤梅. 同步辐射技术原位研究高分子结晶前预有序. 博士, 中国科学技术大学, 2016.
 16. Lin, Y.; Li, X.; Meng, L.; Chen, X., et al., Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film [J]. *Polymer*, 2018, 148, 79-92.
 17. Meng, L.; Xu, J.; Chen, X.; Tian, N., et al., Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylene film: A comparative study [J]. *Polymer testing*, 2014, 36, 110-118.
 18. 林元菲. 等规聚丙烯取向片晶的本征形变机理研究. 博士, 中国科学技术大学, 2018.
 19. Chen, P.; Zhao, J.; Lin, Y.; Chang, J., et al., In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures [J]. *Soft matter*, 2019, 15 (4), 734-743.
 20. 陈品章. 同步辐射原位研究橡胶弹性体在低温苛刻条件下的结构演化规律. 博士, 中国科学技术大学, 2020.
 21. Dingle, R.; Gossard, A.; Wiegmann, W., Direct observation of superlattice formation in a semiconductor heterostructure [J]. *Physical Review Letters*, 1975, 34 (21), 1327.
 22. Faist, J.; Capasso, F.; Sivco, D. L.; Sirtori, C., et al., Quantum cascade laser [J]. *Science*, 1994, 264 (5158), 553-556.
 23. 彭琛. 基于量子级联激光器全光调制的高速中红外调频光谱技术研究. 博士, 重庆大学, 2016.
 24. 张鹏年. 中红外晶体管注入型量子级联激光器及其特性研究. 硕士, 电子科技大学, 2020.
 25. 林志远. 近/中红外低维量子激光器及其特性研究. 博士, 电子科技大学, 2018.
 26. 牛守柱. 高功率长波红外量子级联激光器研究. 博士, 长春理工大学, 2020.
 27. Spagnolo, V.; Kosterev, A.; Dong, L.; Lewicki, R., et al., NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100 (1), 125-130.
 28. Alcaraz, M. R.; Schwaighofer, A.; Kristament, C.; Ramer, G., et al., External-Cavity Quantum Cascade Laser Spectroscopy for Mid-IR Transmission Measurements of Proteins in Aqueous Solution [J]. *Anal Chem*, 2015, 87 (13), 6980-7.
 29. Lu, J.; Lv, Y.; Ji, Y.; Tang, X., et al., Resonant absorption induced fast melting studied with mid-IR QCLs [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88 (2), 023108.
 30. Dazzi, A.; Prater, C. B., AFM-IR: Technology and applications in nanoscale infrared

spectroscopy and chemical imaging [J]. *Chemical reviews*, 2017, 117 (7), 5146-5173.

第3章 基于量子级联激光器的高时间分辨取向检测光路

3.1 引言

因为高分子具有长链的特性，聚合物分子链的取向程度很大程度上决定了聚合物的机械性能、光学性能等¹⁻⁴。利用诸如 X 射线衍射⁵⁻⁶、双折射⁷⁻⁸、以及红外光谱⁹等的手段，我们能够测定因为拉伸或其他加工方法获取的聚合物不同尺度的取向¹⁰⁻¹²。以上几种方法取向测定的侧重不同，X 射线的宽、小角技术获得的是有序结构的信号，主要用来测定晶胞、片晶等的取向¹³⁻¹⁵，对于无定形部分的取向不能进行很好的表征；双折射方法通过测定材料双折射率的变化从而确定取向度的变化，是材料整体取向变化的统计平均结果；在这些方法中，红外二色性光谱法因为红外光对晶区和无定形中分子链取向的高度敏感性，而被广泛应用在各类高分子的分子链的取向检测中。尤其是应用于光学膜的高分子材料，因为高透明度和低雾度的要求，大部分光学膜材料都不发生结晶或者有微弱的结晶。此外，光学膜的取向度决定了其光学性能，因此，红外二色性光谱法是光学膜加工中，非常有用的取向检测方法。

在实际加工过程中，聚合物的结构演化往往都是远离平衡态的，其结构变化的时间尺度通常是秒甚至是毫秒级别，如 PP 和 PE 的加工，其应变速率在 100 s^{-1} 的量级，这对于在线检测获取其结构信息提出了不小的挑战。受限于红外光源强度（通常为碳棒）的影响，红外二色性光谱法测量取向存在以下两个缺陷：
1. 需要多次测量，通过平均化的方法消除噪声的影响（噪声强度可能和信号强度在一个数量级），这大大地限制了其对于高速加工下聚合物分子链的取向检测；
2. 另外一方面，同样是因为光源强度弱，普通红外不能透射厚度较大的聚合物薄膜，而与实际加工发生脱离。

近些年，一种发射强度高、波长可调节范围宽、激光准直线好的一种红外光源——量子级联激光器¹⁶⁻¹⁷，一经发明就引发了广泛的关注，目前已经应用于：化学成像¹⁸⁻¹⁹、痕量气体检测²⁰⁻²³、高速动力学如蛋白质折叠²⁴⁻²⁸等的检测中。一般而言，量子级联激光器的强度是普通黑体辐射强度的 4 个数量级以上。另一方面，传统激光器的波长是由使用材料的能带大小确定的，如氦氖激光器，其波长为 632.8 nm ；而量子级联激光器的发射光波长则可以通过调整半导体的两种激发态之间的能量而获得^{24, 29-30}，从而可以根据样品的不同使用与之对应的波长。这些特性能够满足我们对于原位检测拉伸过程中，不同高分子材料分子链

取向检测的要求³¹。

红外二色性光谱法测定聚合物分子链取向，是通过比较测定与聚合物取向方向垂直的偏振红外光吸收光谱和与聚合物取向方向平行的偏振红外光吸收光谱而获得聚合物分子链取向，具体计算方法在下一节中描述。因此，决定聚合物分子链取向测定的时间分辨率，一方面是入射光光源强度的强弱，保证数据的有效性，另一方面是改变入射光偏振方向的频率大小；光弹调制器³²⁻³⁴能够通过电压改变其材料自身的双折射特性，从而改变入射光的偏振特性。因此，量子级联激光器与光弹调制器的结合相比于手动或者机械制动的偏振调节方式，能够实现高精度和高时间分辨的取向检测光路。然而，量子级联激光器与光弹调制器之间的配合使用仍存在一定问题，如何将两个频率不完全一致的器件组合是最为关键的问题。此外，高频采集系统以及所获得大量数据的处理也是亟待解决的问题。

在本工作中，我们采用波长可调谐、强度高的量子级联激光器与偏振调制高速的光弹调制器结合的方法，设计了高时间分辨的取向检测光路。利用倍频延时电路，以光弹调制器自身提供最大频率的两倍频来激发激光器，并通过延时的方法，弥补了光程差和信号在电路中传递的时间差，将量子级联激光器的脉冲光与光弹调制器的偏振调制频率完全匹配。另外，通过设计数据处理程序，只处理脉冲部分的信号，从而大大减少了数据量，提高了数据处理的速度。为了验证光路设计的有效性，我们将此光路与双向拉伸装置联用，测定了双向拉伸过程中，等规聚丙烯（iPP）材料的取向随应变变化的行为。并通过使用傅里叶红外（FTIR）测定离线样品取向与原位拉伸的结果进行比较，确定了实验光路的有效性，同时考虑数据在传输和存储过程中的损失，我们的取向检测时间分辨约为 20 μs 。

3.2 实验内容

3.2.1 实验原理

我们在图 3.1 给出了红外取向检测光路的设计是基于红外二色性原理³⁵，利用偏光片将激光器的发射光转变为偏振光并透射过取向样品；当样品的取向方法与偏振光偏振方向一致时，特定峰位出现了吸收极大值 A_{\parallel} ：

$$A_{\parallel} = \frac{I_{\parallel}}{I_0} \quad (3.1)$$

而当样品的取向方法与偏振光偏振方向一致时, 特定峰位出现了吸收极小值 A_{\perp} ;

$$A_{\perp} = \frac{I_{\perp}}{I_0} \quad (3.2)$$

其中 I_{\parallel} 为偏振光偏振方向与拉伸方向平行时的探测器测得的强度; I_{\perp} 为偏振光偏振方向与拉伸方向垂直时的探测器测得的强度; I_0 为没有放置样品时, 探测器测得的光强。

进一步, 我们定义了二色比 D 为吸收最大值与吸收最小值的比:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (3.3)$$

而取向因子 f_0 与二色比 D 存在以下关系:

$$f_0 = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (3.4)$$

然而, 在绝大多数情况下, 聚合物的侧基与聚合物的分子链不是完全平行的, 空间上他们存在一定的夹角, 因此我们需要通过以下公式进行校正:

$$f = \frac{2}{3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1} \times \frac{D - 1}{D + 2} \quad (3.5)$$

其中, α 为侧基与分子链之间的夹角。

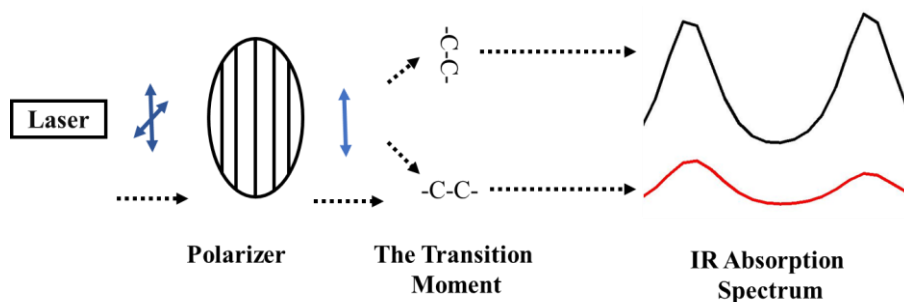


图 3.1 红外二色性原理演示图

3.2.2 实验光路

根据上述红外二色性原理, 我们设计了图 3.2 中的取向检测光路, 其主要由: 激光系统、高速偏振调制系统、高速数据采集系统组成。在这套光路系统中, 一束红外脉冲激光从一台宽调制范围的量子级联激光器(Daylight Solutions Über Tuner™ Broad Tuning Pulsed Lasers ÜT-10)中发射而出, 其自身的偏振比为 100:

1; 为了高速调节入射光的偏振方向, 我们采用了 Hinds Instruments 公司的光弹调制器, 其调制频率为 50 kHz; 所获得的平行与垂直偏振信号被探测器(Vigo PVMI-4TE-10.6)采集并转化为电信号, 最终被 NI 公司的采集卡采集并存储。我们利用自制的倍频延时电路作为桥梁, 将各独立的部分串联起来。

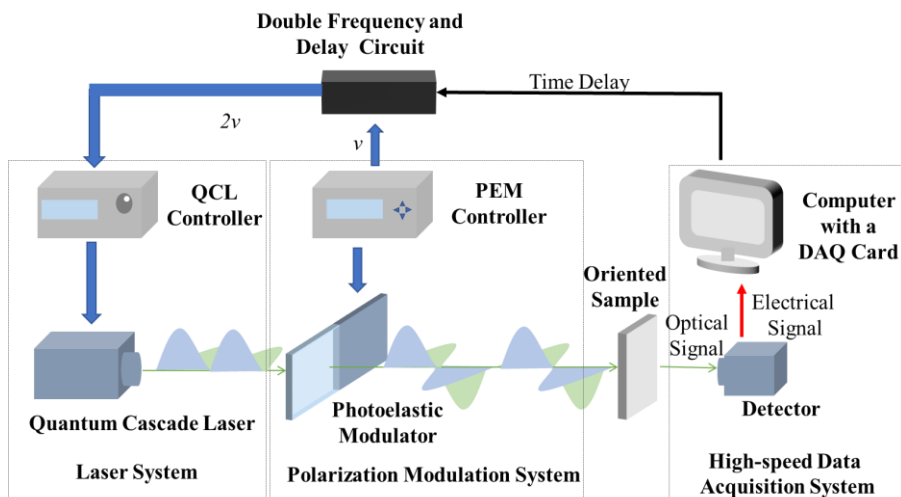


图 3.2 基于量子级联激光器的取向检测光路

3.2.3 倍频延时电路

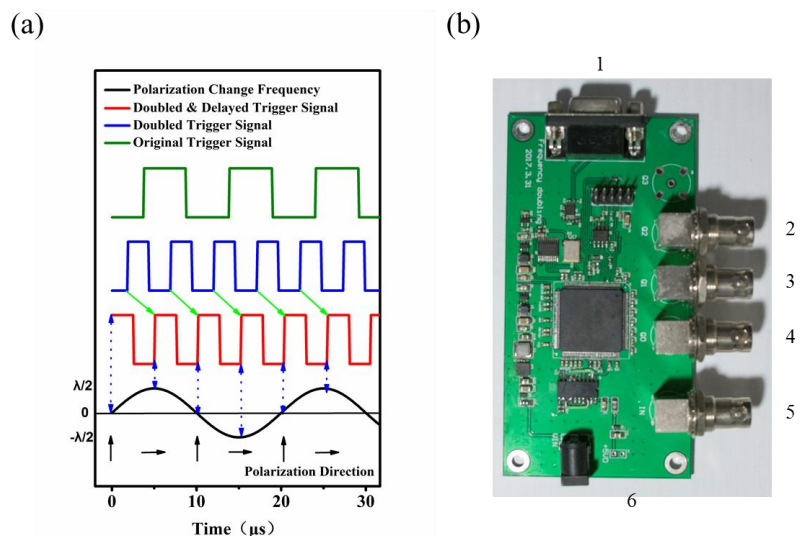


图 3.3 (a) 倍频延时电路实现的信号倍频延时效果. (b) 倍频延时电路照片, 从上到下为: (1) RS232 接口, (2) 备用接口, (3) 倍频延时信号输出接口, (4) 原始信号输出接口, (5) 信号输入接口, (6) 供电接口

光弹调制器的调制频率并不是完全固定为 50 kHz, 而当且仅当脉冲光信号落

在光弹调制器延迟值为 $1/2$ 波长时，才起到改变入射光偏振方向的作用。因此，使用光弹调制器的光弹调制信号作为激光器的触发信号是最优的选择。当光弹调制器的延迟值为 0 时，入射光的偏振方向不发生改变，而当光弹调制器的延迟值为 $\pm 1/2\lambda$ 时，入射光的偏振方向发生 90° 的变化，因此，光弹调制器自身能够提供的两倍频即 100 kHz 不能满足偏振方向改变的要求。此外，由于信号在光路中的传输需要一定时间以及光路中的入射光从激光器发出到进入光弹调制器也存在一定光程，入射光的脉冲信号不能恰好落在光弹调制器的调制峰位处，这会造成入射光无法完全发生偏振方向的改变。因此，要实现对于入射光的偏振调制，我们设计了一块能够将信号倍频，并能够根据需要将信号进行延迟的电路。其原理如下图：

RS232 接口 (1): DB9 接口，是电脑与电路的连接口，通过 Labview 程序调整延迟时间。

备用接口 (2): BNC 母头。

倍频延迟信号输出接口 (3): BNC 母头，用于控制激光器出光。

原始信号输出接口 (4): BNC 母头，用于监控输入信号。

信号输入接口 (5): BNC 母头，用于输入信号。

供电接口 (6): 5V1A DC 母头接口。

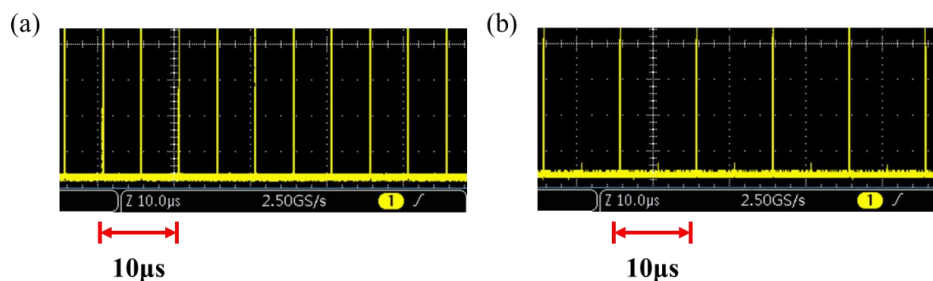


图 3.4 (a)未添加偏光片时信号截图；(b)探测器前加上偏光片且其偏振方向与激光器出射光平行以及将偏光片旋转 90° 时信号截图

为了验证偏振光偏振方向改变是否真实有效，我们对出射光进行了实验验证，将探测器连接在示波器上实时获取偏振光的信号。我们在分别获得了，探测器前没有添加偏光片，探测器前加上偏光片且其偏振方向与激光器出射光平行，将偏光片旋转 90° 三个状态下的信号，因为后两个状态下的信号没有发生变化，图中我们只放了两张信号的截图。可以明显看到图 3.4. (a)，我们获得了由倍频电路激发的 200 kHz 的脉冲信号，图 3.4. (b) 中可以看到，在添加偏光片之后，无论是平行激光器出射光还是垂直于激光器出射光，我们最终得到的信

号都只有 100 kHz，也就是证明了，我们所获得的信号是垂直偏振和平行偏振交替出现的。这一验证方法，我们同样使用在后续的垂直光路中，验证了垂直光路中偏振状态并没有发生变化。

3.2.4 信号采集系统

表 3.1. 数据采集硬件

采集系统	示波器	NI PXIe-5171R 采集卡
数据采集长度	10 M	1.5 GB
采样率 Hz	2.5 GHz	250 MHz
传输速率 GB/s		3.2 GB/s
信号位数 bit		14

考虑到红外光的不可见性，我们利用红外光的热效应，选择热敏纸来辅助布置光路，同时使用示波器实时观察保证光路的准直线。但示波器的数据采集长度仅为 10 M，不能实现对原位拉伸数据的采集，因此，我们选择使用 National Instruments 公司的 PXIe-5171R 采集卡配合自带的采集 Labview 程序进行数据采集，基本能够满足在线监测的要求。尽管存在数据传输和存储中的数据丢失，但还是能够保证光路的时间分辨接近 20 μs 。

3.3 光路有效性验证试验

我们选择等规聚丙烯材料的双向拉伸实验进行光路有效性的验证，图 3.5 (a) 和 (b) 中给出了取向检测光路与双向拉伸装置联用的光路搭建³⁶⁻³⁷。因为量子级联激光器的高强度特性以及所选择峰位吸收较弱的关系，我们在激光器出光处添加了中性密度衰减片用于减弱光强，保证探测器不会因为光强过高而损坏。同时因为双向拉伸装置水平摆放的原因，我们选择使用平面镜 45°摆放的方法，将红外光从水平方向转变到竖直方向。在上半部分的探测器前，我们添加了抛物面镜，用于将信号更进一步集中被探测器所采集。考虑到高频采集导致的数据量过大问题，我们将脉冲光的脉宽设定在 240 ns，既能保证数据的稳定性，同时能够降低后续数据处理和存储的压力。最后，我们选择碳碳伸缩峰 973 cm^{-1} ，用于检测聚丙烯双向拉伸过程中取向演化³⁸。

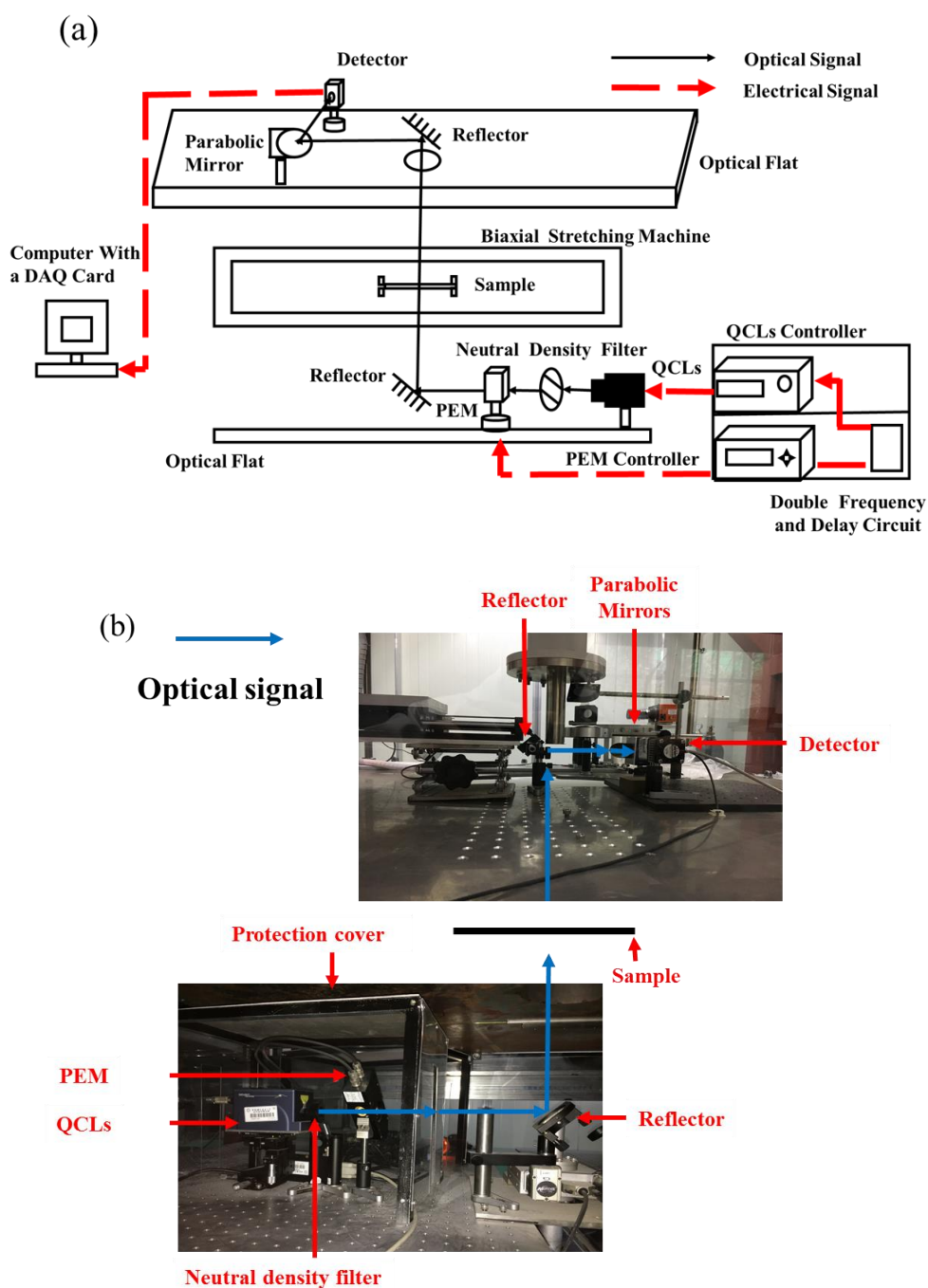


图 3.5 (a)取向检测光路与双向拉伸装置联用示意图; (b)取向检测光路与双向拉伸装置联用实物图

我们选择使用流延法制备等规聚丙烯作为我们实验的样品，其厚度为 $100\ \mu\text{m}$ ，在 MD 方向存在微弱的取向^{37, 39}。使用气动夹具将聚丙烯薄膜进行固定，然后将薄膜送入预热区进行预热，待温度稳定后再送入拉伸区进行双向拉伸。实验温度设定为 $130\ ^\circ\text{C}$ ，拉伸速率为 $8\ \text{mm/s}$ ，两个方向的应变均为 2。

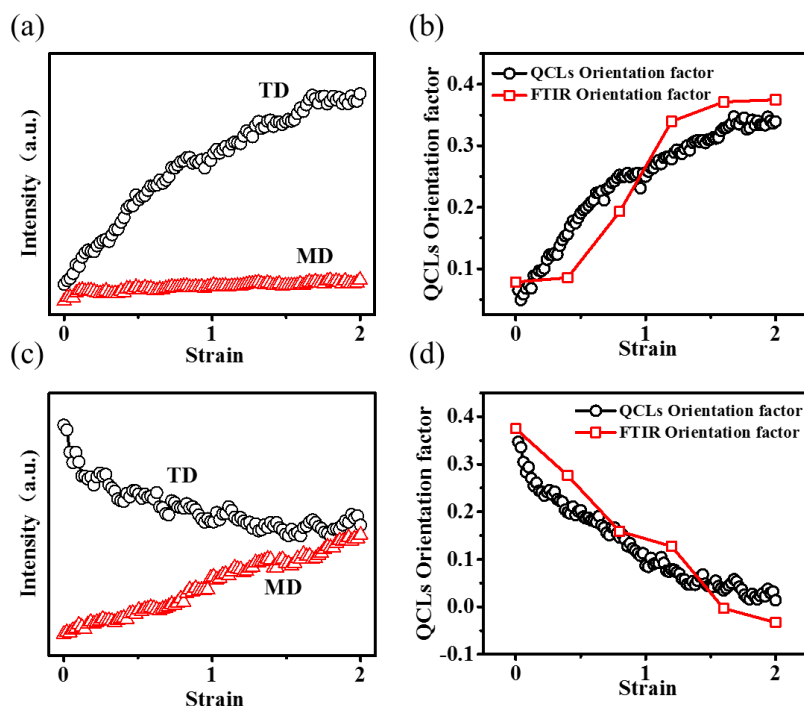


图 3.6 红外脉冲强度随应变关系(a)MD 方向拉伸(c)TD 方向拉伸;取向检测光路(QCLs)、傅里叶红外 (FTIR) 获得的取向因子随应变关系 (b) MD 方向拉伸 (d) TD 方向拉伸

3.4 结果与讨论

我们利用脉冲信号的特点,将短时间内信号强度快速增强和快速衰减定义为有效信号起始点和终止点,利用 MATLAB 程序,批量提取出我们采集的信号。图 3.6(a) (c)分别为 MD 方向拉伸和下一步 TD 方向拉伸时采集的 MD 和 TD 的吸收强度信号,为了方便观测,我们只提取了部分的数据。可以在图 3.6(a)中看到,MD 方向信号强度在开始阶段出现上升,而在之后信号强度保持了稳定,而 TD 方向的信号则随应变增加一直呈现上升状态。而在 TD 方向拉伸过程中,TD 方向上的信号持续下降,而 MD 方向则是持续上升。对此,我们考虑到,吸收强度一方面与取向度相关,另一方面也和薄膜的厚度相关。在 MD 方向拉伸过程中,TD 方向上的信号增强与薄膜厚度变薄和 TD 方向取向减弱相关,而在 MD 方向上,取向度增加引起的信号强度减弱和薄膜厚度变薄导致的信号增强相互补偿,导致了出现了 MD 方向上的信号平台。而在 TD 方向拉伸时,因为微孔的产生和扩展⁴⁰,导致了使得厚度变化不明显,因此,信号强度变化仅与高分子链取向相关,因此 MD 方向上的信号增加,而 TD 方向上的信号衰减。

两步拉伸过程中的取向度随应变的变化分别在图 3.6(b)和(d)中给出,在 MD

防线拉伸过程中,取向度因子从 0.04 增加到 0.36,表明初始薄膜存在沿着 MD 方向的微弱取向,且随应变的增加而增加;其中,薄膜初始的微弱取向,是薄膜从口模挤出时微乳的摩擦和拉伸导致的。在第二步 TD 方向拉伸时,可以看到,取向度从 0.36 减小到 0,说明 MD 方向上的分子链取向被 TD 方向的拉伸破坏。

为了验证我们实验的有效性,我们采用将样品离线拉伸后,使用普通傅里叶红外(FTIR)进行了取向的检测,可以看出,在图中,傅里叶红外结果和量子级联激光器为基础的取向检测光路的结果基本一致,但是高时间分辨取向检测光路能够获得更多拉伸过程中取向度变化的细节。

在整个数据处理过程中,我们在 43.2 s 的时间中,提取了 2 163 536 个有效的数据点,代表我们的取向检测光路的时间分辨约为 20 μs ,这是我们初始设计的 10 μs 的时间分辨取向检测光路的两倍,主要是因为数据传输和存储过程中的丢失和数据处理过程中坏点的剔除造成。

3.5 总结

在这部分工作中,我们利用倍频延时电路将量子级联激光器和光弹调制器结合,搭建了具有高时间分辨的取向检测光路,同时,根据脉冲信号的特点,我们使用 MATLAB 处理了高速采集获得的数据信号,大大减小了数据处理和存储的难度。然后将搭建的高时间分辨取向检测光路和双向拉伸的结合,在线检测等规聚丙烯在异步双向拉伸过程中的取向因子随应变的演化过程。最后,我们使用傅里叶红外检测测定离线样品的取向和在线检测获得的取向结果进行对比,验证了在线检测结果的准确性。相比于离线傅里叶红外检测方法,我们的高时间分辨取向检测光路具有 20 μs 的时间分辨,这一工作为实际高速加工过程中,高分子材料的取向提供了有利的检测手段,尤其是 X 射线、双折射方法不能提供的无定形和晶区结构的取向检测。

参考文献

1. Hsiao, C., Theory of Mechanical Breakdown and Molecular Orientation of a Model Linear High-Polymer Solid [J]. Journal of Applied Physics, 1959, 30 (10), 1492-1497.
2. Lin, A. S.; Barrows, T. H.; Cartmell, S. H.; Guldborg, R. E., Microarchitectural and mechanical characterization of oriented porous polymer scaffolds [J]. Biomaterials, 2003, 24 (3),

481-489.

3. Ward, I., Optical and mechanical anisotropy in crystalline polymers [J]. *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, 1962, 80 (5), 1176.
4. Ward, I. M. In *Processing, structure and properties of oriented polymers*, Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, Wiley Online Library: 1988; pp 59-82.
5. Eanes, E.; Glenner, G., X-ray diffraction studies on amyloid filaments [J]. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 1968, 16 (11), 673-677.
6. Northolt, M., X-ray diffraction study of poly (p-phenylene terephthalamide) fibres [J]. *European Polymer Journal*, 1974, 10 (9), 799-804.
7. Bower, D., Investigation of molecular orientation distributions by polarized Raman scattering and polarized fluorescence [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1972, 10 (11), 2135-2153.
8. Nishijima, Y. In *Fluorescence methods in polymer science*, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley Online Library: 1970; pp 353-373.
9. Cunningham, A.; Ward, I.; Willis, H.; Zichy, V., An infra-red spectroscopic study of molecular orientation and conformational changes in poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 1974, 15 (11), 749-756.
10. Ma, Z.; Balzano, L.; Peters, G. W., Dissolution and re-emergence of flow-induced shish in polyethylene with a broad molecular weight distribution [J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (7), 2724-2730.
11. Ma, Z.; Balzano, L.; Portale, G.; Peters, G. W., Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow [J]. *Polymer*, 2014, 55 (23), 6140-6151.
12. Roozmond, P. C.; van Drongelen, M.; Ma, Z.; Hulsen, M. A., et al., Modeling flow-induced crystallization in isotactic polypropylene at high shear rates [J]. *Journal of rheology*, 2015, 59 (3), 613-642.
13. Liang, Y.; Mauran, D.; Prud'Homme, R. E.; Pellerin, C., A new method for the time-resolved analysis of structure and orientation: Polarization modulation infrared structural absorbance spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy*, 2008, 62 (9), 941-947.
14. Park, S. C.; Liang, Y.; Lee, H. S., Quantitative analysis method for three-dimensional orientation of PTT by polarized FTIR-ATR spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (15), 5607-5614.
15. Park, S. C.; Liang, Y.; Lee, H. S.; Kim, Y. H., Three-dimensional orientation change during

- thermally induced structural change of oriented poly (trimethylene terephthalate) films using polarized FTIR-ATR spectroscopy [J]. *Polymer*, 2004, 45 (26), 8981-8988.
16. Faist, J.; Capasso, F.; Sivco, D. L.; Sirtori, C., et al., Quantum cascade laser [J]. *Science*, 1994, 264 (5158), 553-556.
17. Maulini, R.; Beck, M.; Faist, J.; Gini, E., Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (10), 1659-1661.
18. Bassan, P.; Weida, M. J.; Rowlette, J.; Gardner, P., Large scale infrared imaging of tissue micro arrays (TMAs) using a tunable Quantum Cascade Laser (QCL) based microscope [J]. *Analyst*, 2014, 139 (16), 3856-3859.
19. Yeh, K.; Kenkel, S.; Liu, J.-N.; Bhargava, R., Fast infrared chemical imaging with a quantum cascade laser [J]. *Analytical chemistry*, 2015, 87 (1), 485-493.
20. Kosterev, A.; Wysocki, G.; Bakhirkin, Y.; So, S., et al., Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis [J]. *Applied Physics B*, 2008, 90 (2), 165-176.
21. Kosterev, A. A.; Tittel, F. K.; Gmachl, C.; Capasso, F., et al., Trace-gas detection in ambient air with a thermoelectrically cooled, pulsed quantum-cascade distributed feedback laser [J]. *Applied optics*, 2000, 39 (36), 6866-6872.
22. Spagnolo, V.; Kosterev, A.; Dong, L.; Lewicki, R., et al., NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100 (1), 125-130.
23. Wysocki, G.; McCurdy, M.; So, S.; Weidmann, D., et al., Pulsed quantum-cascade laser-based sensor for trace-gas detection of carbonyl sulfide [J]. *Applied optics*, 2004, 43 (32), 6040-6046.
24. Curl, R. F.; Capasso, F.; Gmachl, C.; Kosterev, A. A., et al., Quantum cascade lasers in chemical physics [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 487 (1-3), 1-18.
25. Farahi, R.; Passian, A.; Tetard, L.; Thundat, T., Pump-probe photothermal spectroscopy using quantum cascade lasers [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45 (12), 125101.
26. Lu, J.; Lv, Y.; Ji, Y.; Tang, X., et al., Resonant absorption induced fast melting studied with mid-IR QCLs [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88 (2), 023108.
27. Sow, P. L. T.; Mejri, S.; Tokunaga, S. K.; Lopez, O., et al., A widely tunable 10- μ m quantum cascade laser phase-locked to a state-of-the-art mid-infrared reference for precision molecular spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (26), 264101.

28. von Lilienfeld-Toal, H.; Weidenmüller, M.; Xhelaj, A.; Mäntele, W., A novel approach to non-invasive glucose measurement by mid-infrared spectroscopy: The combination of quantum cascade lasers (QCL) and photoacoustic detection [J]. *Vibrational spectroscopy*, 2005, 38 (1-2), 209-215.
29. Capasso, F., High-performance midinfrared quantum cascade lasers [J]. *Optical Engineering*, 2010, 49 (11), 111102.
30. Yao, Y.; Hoffman, A. J.; Gmachl, C. F., Mid-infrared quantum cascade lasers [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6 (7), 432-439.
31. Alcaráz, M. R.; Schwaighofer, A.; Kristament, C.; Ramer, G., et al., External-cavity quantum cascade laser spectroscopy for mid-IR transmission measurements of proteins in aqueous solution [J]. *Analytical chemistry*, 2015, 87 (13), 6980-6987.
32. Chabay, I.; Holzwarth, G., Infrared circular dichroism and linear dichroism spectrophotometer [J]. *Applied optics*, 1975, 14 (2), 454-459.
33. Cheng, J.; Nafie, L.; Allen, S. D.; Braunstein, A., Photoelastic modulator for the 0.55–13- μm range [J]. *Applied Optics*, 1976, 15 (8), 1960-1965.
34. Drake, A. F., Polarisation modulation-the measurement of linear and circular dichroism [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1986, 19 (3), 170.
35. Krimm, S., Infrared spectra of high polymers. In *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer: 1960; pp 51-172.
36. Meng, L.-p.; Lin, Y.-f.; Xu, J.-l.; Chen, X.-w., et al., A Universal equipment for biaxial stretching of polymer films [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33 (5), 754-762.
37. Zhang, Q.; Zhang, R.; Meng, L.; Lin, Y., et al., Biaxial stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) above glass transition temperature: the necessary of chain mobility [J]. *Polymer*, 2016, 101, 15-23.
38. Nitta, K.-h.; Sawada, T.; Yoshida, S.; Kawamura, T., Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures [J]. *Polymer*, 2015, 74, 30-37.
39. Lin, Y.; Meng, L.; Wu, L.; Li, X., et al., A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane [J]. *Polymer*, 2015, 80, 214-227.
40. Wu, T.; Xiang, M.; Cao, Y.; Kang, J., et al., Influence of lamellar structure on double yield behavior and pore size distribution in β nucleated polypropylene stretched membranes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (81), 43012-43023.

第 4 章 拉伸诱导的聚乙烯醇在不同硼酸浓度中的结构演化

4.1 引言

因为特殊的化学和物理性能，聚乙烯醇被广泛应用于化学纤维、生物应用等材料中¹⁻⁴，主要是因为其具有不同于其他高分子材料羟基侧基结构，羟基间的氢键作用对它的结晶性能、水溶性产生巨大影响，同时这些羟基结构为其提供了能与其他材料发生反应或者络合的反应位点⁵⁻⁸。其中，最为典型且应用最为广泛的是显示器件中不可或缺的偏光片⁹⁻¹⁴。其主要是通过将聚乙烯醇在浓度相对较低的碘液中拉伸，诱导一维线性聚碘离子沿着聚乙烯醇分子链排列，形成对光进行选择透过性的碘棒结构，其中的反应主要是通过羟基结构与碘棒的相互作用。在实际生产过程中¹⁵⁻¹⁶，聚乙烯醇加工成为偏光片经历的是一个复杂的过程，主要包括：膨润、碘染、交联、拉伸、贴合保护膜等几个步骤，才能获得偏振作用，加工过程包含了多个外场的影响：温度场、应变场、硼酸和碘液的浓度场等。在多个参数调整和耦合作用下，才能制备出性能优异的偏光片。研究尺度包含了羟基与碘和硼酸反应的分子尺度，聚乙烯醇晶胞的形变和聚乙烯醇-碘三晶体的晶胞尺度，到片晶破坏，纤维生成的纳米尺度。

因为偏光膜的高应用价值，引发了科学界和工业界展开了围绕偏光膜加工过程中各种外场对于聚乙烯醇自身结构和二色性物质演化和生成的工作。利用宽角 X 射线和小角 X 射线，Miyazaki 等人首先原位观察到，拉伸过程中片晶向纤维的转化¹⁷⁻¹⁸。同时，他们也发现，染色过程吸收的碘，在无定形中起到交联点的作用¹⁹。然而，因为碘离子对于 X 射线强烈的吸收作用，他们大部分的工作是通过制备离线拉伸样品，烘干后再进行宽小角的 X 射线实验。在我们之前的工作中，我们设计与 X 射线联用的溶液拉伸装置，首先研究了温度对于 PVA 在水中拉伸的影响，我们发现，在应变硬化前，发生了聚乙烯醇晶体的溶解和纤维的生成，这造成了应力平台的出现，并揭示了 PVA 拉伸过程中，纤维是通过晶体熔融-再生的过程形成，除此之外，我们也发现，温度的上升能够有效促进纤维的有序排列和更大的纤维间间距，这对于生产出高度有序，光学性能优异的偏光膜有很好的指导作用²⁰。此外，我们发现 PVA 和碘的相互作用是受到拉伸外场和碘浓度外场协同影响²¹。PVA 和碘络合物的结合形式对于碘的浓度

具有强烈的依赖性，同时，拉伸外场的作用能够促进聚碘离子生成和晶体结构的转变。我们根据力学拐点和 PVA-聚碘离子络合物的不同形式，绘制了 PVA 在应变和碘浓度两个外场下的加工相图，为偏光膜加工提供了相应的碘浓度以及拉伸应变的加工窗口。

除了 KI/I₂ 溶液以外，在实际加工过程中，硼酸交联的步骤也是非常重要的环节，在前人的工作中报道，硼酸具有抑制 PVA 在拉伸过程中结晶和促进 PVA-I 络合物形成的作用²²⁻²⁷。在 Yang Hun Lee 等人的工作中，他们通过比较 PVA-I 溶液在浇筑前先进行硼酸处理（BIBC）和浇筑后再进行硼酸处理（BIAC）形成的 PVA-I 薄膜，发现在 BIAC 薄膜中，晶体结构不受硼酸的影响，而在 BIBC 薄膜中，分子内的硼酸交联能够促进 PVA-I 络合物的形成并抑制 PVA 自身的结晶。在 Kumiko Ohishi 等人尝试揭示硼酸在未拉伸 PVA 中对于 PVA-I 形成的作用，他们的研究也发现，硼酸能够抑制 PVA 的再结晶并促进 PVA-I 络合物的形成，尤其是在 PVA 晶体的表面形成这一络合物。然而，以上的工作都涉及多个外场，包含了硼酸浓度、碘浓度、拉伸、温度等。这很难将硼酸的作用从多个外场中解耦，硼酸的交联作用和碘的交联作用并不完全相同，他们的竞争和协同的作用会导致硼酸的作用被掩盖。单独设计硼酸浓度作为变量的单轴拉伸原位实验目前还有很多值得被研究的内容。Miyazaki 等人的实验发现²⁸⁻²⁹，硼酸在拉伸过程中能够促进无定形中分子链的取向并抑制 PVA 拉伸诱导的结晶，这些作用将会促进更多取向无定形的生成。但是，在他这部分的工作中，他们并将硼酸在拉伸过程中，宏观力学行为与微观结构演化的关系解释清楚，而这些将很大程度上决定制备的偏光膜的光学性能和耐候性能，因为偏振性能是受 PVA-I 络合反应以及 PVA 纤维化所影响，而耐候性则很大程度上与硼酸交联的作用相关。

在我们的工作中，我们为了研究微观结构和宏观力学行为之间的关系，我们采用原位溶液拉伸装置和同步辐射宽小角 X 射线联用的形式，研究在不同硼酸浓度下，拉伸过程中不同尺度结构的演化过程。根据力学数据和宽小角 X 射线的结果，我们构建了 PVA 在不同硼酸浓度下拉伸的力学模型。

4.2 实验内容

4.2.1 实验样品准备

实验选用皖维高新集团提供厚度为 80 μm 的聚乙烯醇商品膜，其数均分子量和重均分子量分别为 60 和 120 kg/mol。为保证其具有充分的化学反应能力，选

用的聚乙烯醇的醇解度大于 99%。利用碳十三溶液核磁共振谱³⁰⁻³¹，我们获得了该聚乙烯醇的三种构象分别为：等规聚乙烯醇：0.20，无规聚乙烯醇：0.51，间规聚乙烯醇：0.29。参考实际偏光膜生产条件下的参数，我们将硼酸（国药集团化学试剂有限公司,99.9%分析纯，未进行进一步纯化）配置成了质量分数分别为 0.3%，1%和 3%三个浓度的溶液，为保证反应完全进行，我们将薄膜在相对应浓度的溶液中浸泡 20 个小时以达到反应平衡。考虑到溶液对于 X 射线的强吸收能力，我们除了缩短溶液的吸收光程以外，我们还将薄膜折叠成 8 层，进一步提高信噪比。

4.2.2 实验装置

我们的实验通过将实验室自制的溶液拉伸装置²⁰⁻²¹与同步辐射 X 射线联用进行。我们的实验拉伸装置的特点在于，能够提供薄膜拉伸的溶液环境，同时设计的厚度为 5 mm 通光光路，极大的减少了溶液对于 X 射线的吸收。我们通过将薄膜进行固定后，放置于对应浸泡浓度的硼酸溶液中进行拉伸，拉伸速率为 0.2 mm/s，装置上的力学传感器同步进行力学数据的采集。通过上海光源 16B 线站的 SAXS 和 WAXS 手段获得拉伸过程中的结构变化信息，并使用 Pilatus 300K 采集。利用牛筋和二氧化铈标样标定 SAXS 检测的样品与探测器距离为 1750 mm，WAXS 检测的样品与探测器距离为 73.3 mm。我们使用波长为 0.103 nm 的 X 射线，进一步减小溶液对于 X 射线的吸收。为了在线跟踪结构演化并保证实验的信噪比，我们设定 SAXS 和 WAXS 的时间分辨为 20 s。我们利用欧洲同步辐射光源开发的 Fit2D 软件，对实验数据进行处理。为了保证数据的精确性，我们对信号中的空气背底进行了扣除。

4.2.3 实验结果

图 4.1(a)中给出了将 PVA 放置于硼酸浓度为 0.3 wt%条件下进行拉伸的应力-应变曲线(σ - ϵ)以及应力对应变求导-应变曲线($d\sigma/d\epsilon$ - ϵ)。类似于交联橡胶的力学曲线，在 PVA 的力学曲线中并没有非常明显的屈服点。在拉伸的起始阶段，力学曲线呈现应力随应变线性增加的趋势，而后进入了一个非常短暂的平台阶段并在最后进入了应变硬化阶段。对于应力-应变曲线的求导曲线，可以看到应力对应变的求导呈现一直下降的趋势一直到应变达到 1，对应了平台区的消失，而在这之后，应力对应变的求导的下降趋势停止并出现了微弱的上升现象，表明可能在这个应变点发生了结构的变化。图 4.1(b)中给出了 0.3 wt%，1 wt%，3 wt%，三个浓度下的应力应变曲线。利用相同的处理方法，我们得出了，应力对应变

的求导在 1 wt%浓度和 3 wt%的浓度下的拐点应变分别为 0.8 和 0.4。在我们整个拉伸过程中，我们的薄膜到拉伸结束都没有断裂。

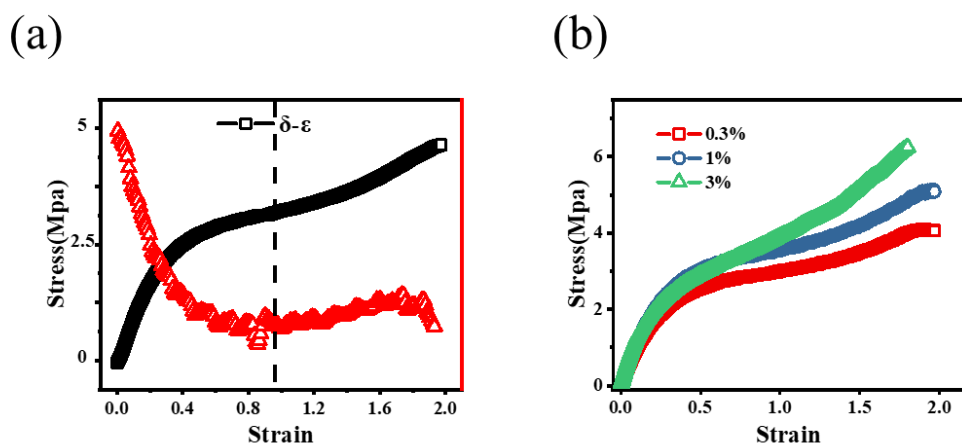


图 4.1 (a) 硼酸浓度为 0.3%wt 条件下的应力-应变曲线(σ - ε)以及应力对应变求导-应变曲线 ($d\sigma/d\varepsilon$ - ε);(b) 硼酸浓度为 0.3%, 1%, 3%wt 条件下的应力-应变曲线

图 4.2 给出了三个硼酸浓度 (0.3 wt%, 1 wt%, 3 wt%) 溶液中，在线拉伸过程采集的具有代表性的 SAXS (上) 和 WAXS (下) 衍射二维图样。其中，红色虚线为力学曲线中推导出的拐点，衍射图样对应的应变标记用红色数字标记在二维图的左上方。拉伸方向为水平方向，用红色的双箭头符号标记，纵向方向为硼酸的三个浓度，从上至下逐渐增加。

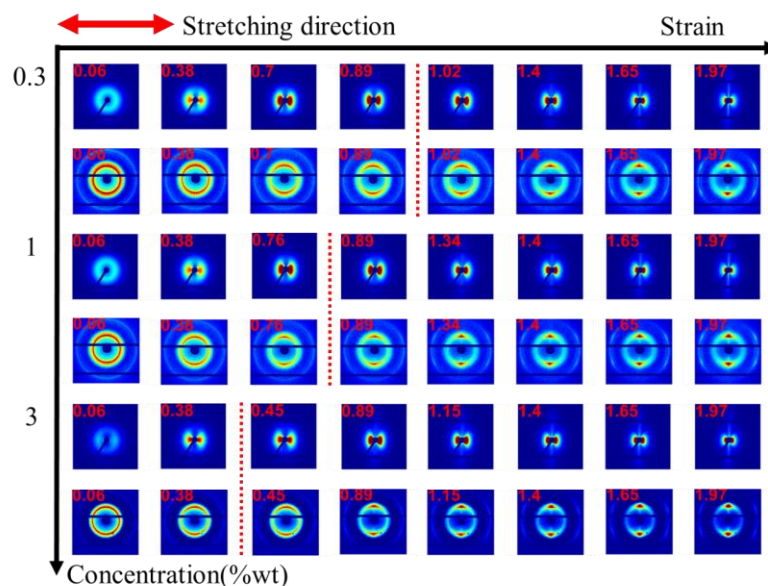


图 4.2 三个浓度下拉伸过程中采集的具有代表性的 SAXS (上) 和 WAXS (下) 衍射图样，对应的应变在左上方用红色进行标记

在拉伸的初期的低硼酸浓度区，小角衍射图中可以看到一个几乎各向同性的散射极大值的环，代表了 PVA 薄膜中的片晶几乎是无规取向的。不同于在低硼酸浓度溶液中拉伸的样品，高硼酸浓度中拉伸的样品，其散射极大值在拉伸初期出现了在子午线方向上的集中，代表了拉伸初期就有较为明显的取向现象。这也代表了，PVA 在拉伸过程中，随着硼酸浓度的增加，相同拉伸对于 PVA 的结构转变的影响更加明显。在应变转变点前，小角二维衍射图中，赤道线方向上的信号强度发生了快速的下降，而子午线方向上的信号则出现了相反的趋势。在应变转变点后，进一步拉伸可以看到赤道线方向上出现了明显的条状信号。通过前人文献报道和我们自己对数据的分析，我们认为，赤道线方向的散射条状信号，代表了片晶向纤维的转变，而不是出现了孔洞。宽角衍射二维图与小角衍射二维图有着很好的对应关系，可以看到，宽角中，晶体的衍射峰也随着应变增加，逐渐向子午线方向上集中，这与拉伸诱导的纤维成型有着很好的对应。值得一提的是，随着硼酸浓度的增加，纤维出现的应变点逐渐提前，这代表了硼酸的增加，能够促进结构发生转变。

4.3 实验结果

4.3.1 在线宽角 X 射线衍射结果

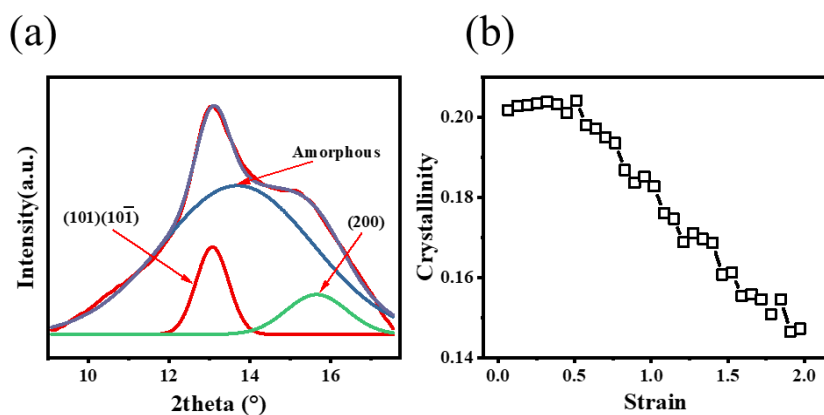


图 4.3 (a) 硼酸浓度为 0.3 wt% 下的宽角一维曲线多峰拟合； (b) 硼酸浓度为 0.3 wt% 下总结晶度随应变的变化

为了定量化计算拉伸过程中结晶度对应变的变化，我们将二维宽角衍射图通过 Fit2D 软件转化为一维积分曲线。图 4.3. (a) 中给出了拉伸初期 0.3 wt% 硼酸浓度溶液中，典型 PVA 的一维积分曲线及其多峰拟合结果。其中(101)和(101 $\bar{1}$)

双峰和 (200) 晶面以及无定形的峰使用红色箭头标记³²。通过峰面积法，我们拟合、计算获得相应的结晶度³³：

$$\chi_c = \frac{\Sigma A_c}{\Sigma A_c + \Sigma A_a} \quad (4.1)$$

其中， χ_c 代表总结晶度， A_c and A_a 分别代表积分获得的晶面的峰面积和无定形的峰面积。利用公式 (4.1) 计算获得的结晶度统计在图 4.3 (b) 中，可以看到，结晶度在应变 0.5 前，没有发生明显的变化，而在这个应变之后，结晶度随应变逐渐从 20.4% 下降到 14.7%。

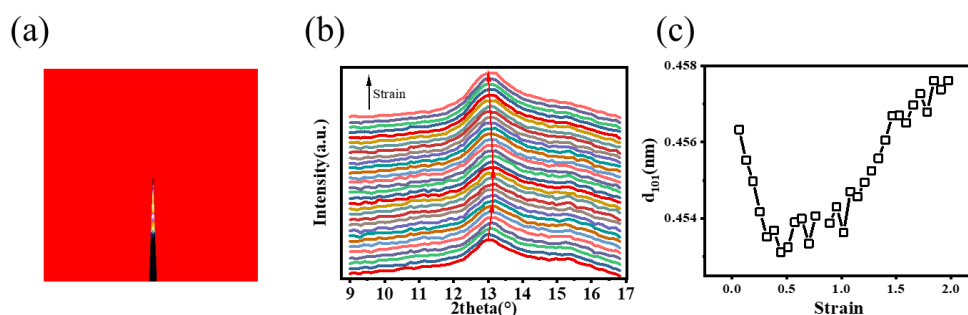


图 4.4 (a) 宽角子午线积分区域演示图；(b) 宽角一维积分结果；(c) 硼酸浓度为 0.3 wt%，(101/101)晶面间距与应变关系

为了避免子午线上信号被平均化，我们采用 mask 的方法，选取了子午线方向上左右 2.5° 区域进行了一维积分处理。在 0.3 wt% 硼酸浓度下拉伸的结果，利用 mask 方法所获得的一维积分结果被统计在图 4.4 (b) 中，其中应变自下而上逐渐增大，红色箭头提示 (101/101) 晶面随应变的转变，可以看出，其改变趋势并不是单调的。利用布拉格公式：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.2)$$

其中 d 为晶面间距， $\sin \theta$ 为散射角， λ 为 X 射线的波长， n 为衍射级数。

我们计算获得 (101/101) 晶面间距随应变关系统计在图 4.4 (c) 中。可以看到，在图 4.4 (c) 中，(101/101) 的晶面间距演化可以分为 3 个部分，其中应变 0.5 和应变 1.0 是三个部分的分界线。在应变到达 0.5 前，(101/101) 的晶面间距随应变增加逐渐下降；在 0.5-1.0 之间时，(101/101) 的晶面间距基本不发生变化，而在应变到达 1.0 之后，(101/101) 的晶面间距随应变快速增加。

在图 4.2 的宽角二维衍射图中可以看到，拉伸导致了晶体信号向子午线方向集中，说明拉伸获得了高度取向的晶体。为了量化计算拉伸诱导的取向晶体，我们采用方位角积分的计算方法^{7, 20, 29, 34}，统计拉伸过程中，拉伸导致的 (101/101)

$\bar{1}$)晶面在方位角上分布随应变的关系,并统计在图 4.5 (a) 中,其中 180 度代表了子午线方向。我们可以看到,在应变到达 1 之前,(101/10 $\bar{1}$)晶面的方位角积分只在 270°(赤道线)方向出现一个较宽的峰。而随着应变的增加,(101/10 $\bar{1}$)晶面的方位角积分在赤道线方向上的信号逐渐集中,可以看出是两个高斯峰叠加的结果。图 4.5 (b) 给出了应变 1.97 时的方位角信号强度数据,我们利用两个高斯峰很好的拟合了应变 1.97 时,方位角信号强度的结果,这一结果表明我们拉伸获得的晶体取向并不是完全均一的。其中在高应变下出现的较窄尖峰代表了取向度更高的取向晶体。因此,取向晶体的相对含量可以通过两个峰面积的比值来定义。图 4.5 (c) 给出了 PVA 在在硼酸浓度为 0.3 wt% 的溶液中拉伸时,取向晶体的相对含量随应变的关系。在应变到达 1.0 之前,在赤道线方向出现的宽峰代表在这一应变前,没有出现高度取向的晶体。在这一应变之后,取向晶体出现,且其增加速度随应变几乎线性增加。

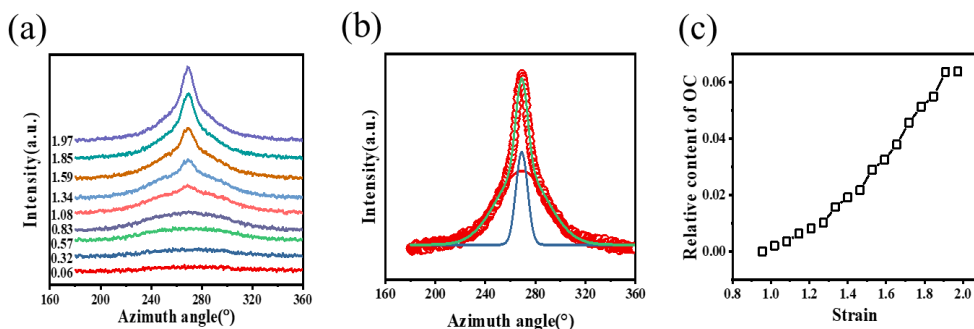


图 4.5 (a) 硼酸浓度 0.3 wt% 溶液中,二维宽角衍射图方位角积分,其中 ψ 为方位角,180 度为子午线方向; (b) 方位角积分的多峰拟合,蓝色点线为实验结果,可以用两个高斯峰进行拟合; (c) 取向晶体相对含量与应变的关系

4.3.2 在线小角 X 射线结果

可以看出,小角衍射花样在拉伸后期出现了明显的各向异性,因此,为了避免信号被叠加和平均化,我们在子午线方向和赤道线方向分别选区进行积分计算,选区方式在图 4.6 (a) 中给出。考虑到片晶的盘状结构,我们对于信号进行乘以 q^2 的洛伦兹校正³⁵。图 4.6 (b) 中给出了 PVA 在 0.3 wt% 硼酸溶液中小角一维积分曲线在子午线方向强度随拉伸的变化。其中, x 轴为 q 值, y 轴为应变,颜色代表信号强度。图 4.6 (b) 中的黑色箭头代表一维积分曲线峰位的演化规律,可以看到,衍射峰先向小 q 值迁移,而后向大 q 位置迁移,表明周期性排列的片晶的长周期在子午线方向,在拉伸过程中先上升后发生下降。

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (4.3)$$

其中， d 为片晶长周期。

我们通过公式 (4.3) 计算出定量的片晶长周期，并将这一结果统计在图 4.7 (a) 中。

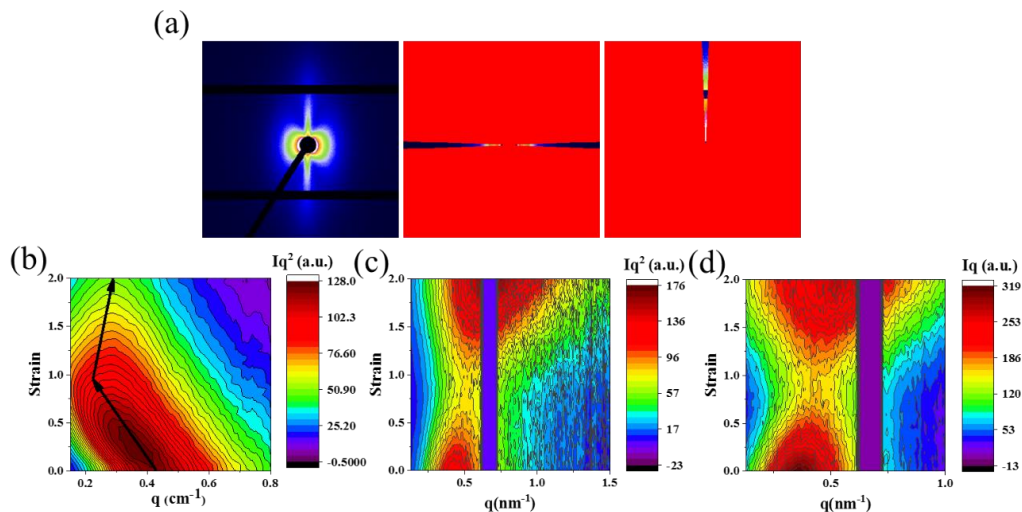


图 4.6 (a) 拉伸后期样品小角信号及子午线和赤道线积分选区；(b) 0.3 wt% 浓度溶液中拉伸子午线方向一维积分 Iq^2 曲线云图；(c) 0.3 wt% 浓度溶液中拉伸赤道线方向一维积分 Iq^2 曲线云图；(d) 0.3 wt% 浓度溶液中拉伸赤道线方向一维积分 Iq 曲线云图

正如前面数据提到的，在应变到达一定程度时出现了高度取向的晶体，而在小角二维衍射图中也能看到出现了纤维的信号。考虑到片晶和纤维的形状因子的不同，我们通过洛伦兹修正的方法，在利用小角一维积分曲线计算峰位时，对片晶的信号强度用乘以 q^2 修正，而纤维的信号强度则使用乘以 q 进行修正。在 0.3 wt% 硼酸溶液中拉伸 PVA 薄膜的小角赤道线方向上的 Iq^2 - q 与 Iq - q 云图分别在图 4.6 (c) 和 (d) 中给出。其中，x 轴为 q 值，y 轴为应变，颜色代表信号强度。可以在图 4.6 (c) 和 (d) 中看到，在应变为 1 时，信号强度出现了一个明显的拐点，在拐点前，信号强度一直呈现下降趋势，一方面与薄膜厚度的下降有关，另一方面，也和这个方向上片晶含量减少相关。而在信号强度拐点后，出现了信号的急剧上升，这代表一种新的结构的生成，这与宽角中出现的高度取向的晶体信号相结合，可以得出纤维生成的结论^{17-18, 20-21}。利用公式(4.3)，我们将赤道线方向上的片晶和纤维的长周期进行了计算，并统计在图 4.7 (a) 和 (b) 中。需要注意的是，尽管有部分信号被探测器上的连接处所阻挡，我们利用剩余的信号还是能够使用峰位拟合的方法，获取峰位的信息。

上述的结果表明，拉伸引起的片晶的演化规律在不同区域和不同方向都有着不同的规律。在应变到达 1 之前，子午线上的片晶长周期随应变上升快速增加

并达到一个极大值 22.4 nm, 长周期在后续过程中几乎不变或者出现微弱的下降。而在赤道线方向, 可以看到, 片晶的长周期一直在到达 1 之前, 都呈现下降的趋势, 而在应变到达 1 时, 转变为纤维。可以看到, 纤维间的周期性堆积的长周期也随应变出现线性的下降, 从 14.0 nm 下降到了 12.1 nm。

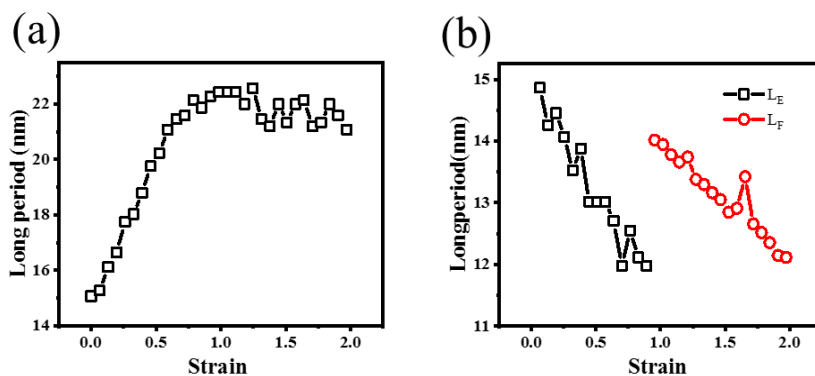


图 4.7 (a) 子午线上片晶长周期与应变的关系; (b) 赤道线上片晶和纤维信号与应变的关系

4.3.3 硼酸作为化学交联点所引发的效果

为了更好地了解硼酸在拉伸过程中起到的作用, 我们采用与 0.3 wt% 硼酸浓度溶液下 PVA 结构演化相同的数据处理方法, 将 1 和 3 wt% 硼酸浓度的 PVA 的结构演化结果一起总结在图 4.8 的 (a) - (f) 中。图 4.8 (a) 中给出了三个硼酸浓度溶液中, PVA 总结晶度的演化规律。硼酸浓度的增加, 导致初始结晶度的减少, 这与之前的文献结果一致²⁸⁻²⁹。同时可以看到, 在初始的弹性拉伸阶段, 三个浓度下总结晶度都出现了一个短暂的平台, 表明 PVA 晶体在拉伸过程中有一定的稳定性。但随着硼酸浓度的增加, 这个平台保持的应变逐渐变短。进一步拉伸, 总体结晶度出现了几乎线性的下降, 而硼酸浓度的增加将导致最终结晶度的下降。图 4.8 (b) 中(101/10 $\bar{1}$)晶面的晶面间距则提供了更加微观的晶胞结构信息, 在低应变时三个浓度下都出现了明显的晶面间距下降趋势, 不同的是, 在 0.3 wt% 和 1 wt% 浓度硼酸溶液中的 PVA 的下降趋势在一定应变下停止, 在出现短暂平台阶段后, 出现了快速的上升, 而对于 3 wt% 浓度硼酸溶液中的 PVA, 尽管数据波动较大, 但是其(101/10 $\bar{1}$)晶面的晶面间距始终处于下降趋势。

图 4.8 (c) 中给出了子午线方向上, 片晶长周期在三个浓度下, 随拉伸的变化规律。在中、低硼酸浓度的溶液中, 可以看到片晶长周期出现了类似的规律, 更细致的说, 在拉伸过程中, 片晶长周期在拉伸前期, 随着应变的增加, 长周期出现增长, 而在一个拐点后, 长周期随应变增加而发生缓慢下降, 这一拐点

随硼酸浓度的增加而延后。在高硼酸浓度的溶液中，子午线方向上的片晶长周期则是一直上升。考虑到图 4.8 (a) 中的结晶度始终处于下降趋势，同时结晶度下降的速率几乎没有变化，拉伸诱导结晶引起的片晶插入造成长周期变化的现象几乎可以否定。所以，这一长周期的变化，可以归因于无定形区随拉伸发生的应变以及片晶滑移。考虑到图 4.8 (a) 中的结晶度下降，我们推测，拉伸过程中的晶体含量减少，也就意味着维持结构稳定性的物理交联点逐渐减少，对于低、中硼酸浓度溶液中的 PVA，物理交联点减少，而化学交联点的含量也并不充足，导致片晶间的连接性下降。而对于高硼酸浓度溶液中的 PVA，因为化学交联点足够保证片晶间的连接性，从而导致了拉伸引起的片晶间长周期始终出现增加。

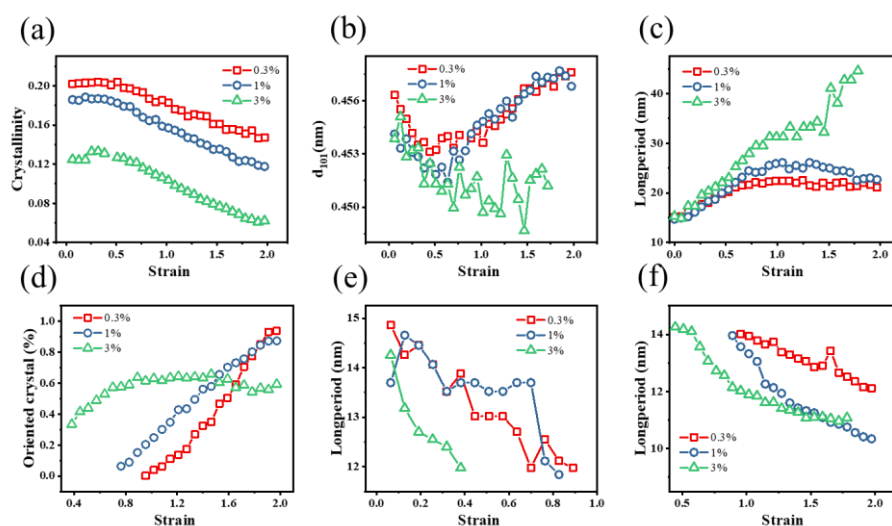


图 4.8 硼酸浓度 0.3, 1, 3 wt% 溶液中, PVA 拉伸时整体结晶度 (a) ($101/101$), 晶面间距 (b), 子午线方向上片晶长周期 (c), 取向晶体相对含量 (d), 赤道线方向片晶长周期 (e), 赤道线方向上纤维长周期随应变的关系

我们通过将高度取向晶体相对含量与总体结晶度相乘的方法用来统计高度取向晶体的含量，其结果总结在图 4.8 (d) 中。高度取向晶体的在 0.3, 1, 3 wt% 中出现的应变分别为, 1.0, 0.8, 0.4, 这一结果与小角 X 射线中纤维生成的应变一致。尽管高度取向晶体或者说纤维出现的应变，随着硼酸浓度的增加而提前，但是可以看到，其含量增速和最终的含量都随着硼酸浓度的增加而下降。我们推测，纤维生成和含量增长与拉伸诱导的结晶有类似的规律。通过硼酸的加入，能够将分子链进行固定，从而降低体系的熵，根据吉布斯自由能理论，这有助于其跨越生成的能垒，进而帮助生成纤维，降低其所需要的应变。然而，硼酸

的引入同时也起到了化学交联点的作用，这将导致高分子链的运动能力受到限制，因而纤维的增长速度被大大减缓^{2, 36}。

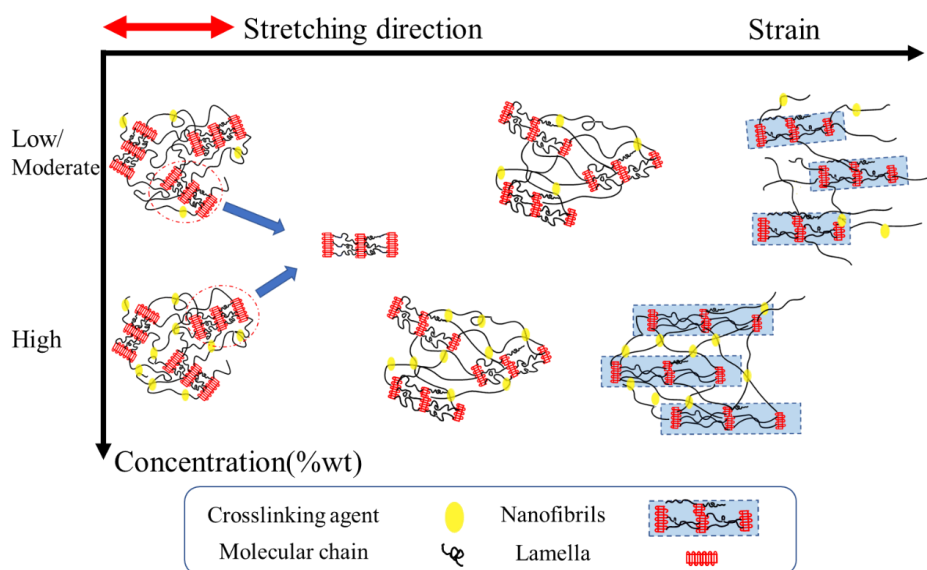


图 4.9 PVA 在不同硼酸浓度溶液中拉伸的演化示意图

赤道线方向上的结构变化分为两个阶段，第一个阶段为片晶随应变增加发生的偏转和破坏，第二个阶段为拉伸导致的纤维生成。这一现象在三个浓度的硼酸溶液中均有体现，我们将片晶和纤维的长周期统计在图 4.8 (e) 和 (f) 中。片晶长周期在拉伸过程中，始终表现为下降的趋势，而后出现的纤维长周期也始终处于下降趋势，这是拉伸过程的泊松效应造成。而上文中也提到的，硼酸浓度的增加也会促进纤维的提前出现。

我们的工作是将 PVA 在不同硼酸浓度溶液中进行拉伸，同时利用同步辐射宽角 X 射线技术，结合力学数据研究其结构演化规律，旨在在前人的基础上，研究硼酸和拉伸作用对于 PVA 中结构变化的影响。根据这些数据和结果，我们得出了以下的几个结论：(i) 硼酸浓度的增加能够促进纤维的提前出现，但是硼酸浓度的增加同时也会造成纤维含量的减少；(ii) 结晶度的下降是拉伸导致的晶体破坏和硼酸对于晶体的破坏及抑制重结晶的耦合作用，在硼酸浓度为 3.0 wt% 时，拉伸后期 PVA 中的晶体几乎没有都被破坏。(iii) 硼酸加入引起的化学交联点增加，保证了不同尺度晶体网络的连接性。我们根据将 PVA 在不同硼酸浓度溶液中拉伸所得到的力学数据和宽角实验结果转变分成了三个区域。为了更好地解释 PVA 在拉伸过程发生的非线性形变机理，我们绘制了图 4.9 PVA 在不同硼酸浓度溶液中拉伸的演化示意图。其中，横坐标为应变，用红色双箭

头标记出来；纵坐标为硼酸浓度，上半部为中低硼酸浓度，下半部为高硼酸浓度，图的下方给出了图中各种结构的图例。

在第一个拉伸阶段，薄膜表现出弹性拉伸，在这一阶段，三个硼酸浓度下结晶度基本保持不变。子午线上的片晶长周期增加是因为无定形区的拉伸。在晶胞尺度上，垂直于拉伸方向的 $(101/10\bar{1})$ 晶面的晶面间距代表了晶胞在拉伸过程发生了侧向的收缩³⁷⁻³⁸，表明在拉伸的剪切作用下，晶胞尺度始终在这一阶段受力，因此 $(101/10\bar{1})$ 晶面的晶面间距持续下降。

在第二个拉伸阶段，拉伸导致了纤维的出现。子午线方向的片晶长周期在这一阶段仍保持增加，而结晶度则不再保持恒定，开始发生下降。但是对于 $(101/10\bar{1})$ 晶面的晶面间距来说，硼酸浓度造成了其演化规律出现差异，低、中硼酸浓度中 $(101/10\bar{1})$ 晶面的晶面间距出现了一个短暂的平台，这可以归因于，在拉伸过程中，结晶度下降到了一定程度，晶体间的连接性被破坏，晶胞上收到的剪切作用被破坏。但是对于高硼酸浓度溶液中的 PVA 而言， $(101/10\bar{1})$ 晶面的间距始终处保持下降趋势，这表明，拉伸中的力仍能传递到晶胞上，保证晶胞得到拉伸和剪切，且保证这一作用的并不是晶体，而是硼酸引入的化学交联点。

当我们进入到第三个阶段，硼酸的作用则在更大尺度得到提现。在低、中硼酸浓度的溶液中，子午线方向上的片晶长周期出现平台或微弱的下降，同时结晶度下降速率并没有明显的变化，这也意味着片晶长周期的变化与片晶插入无关，而 $(101/10\bar{1})$ 晶面的晶面间距则出现了第一阶段完全相反的趋势^{26,39}。表明晶胞上没有受到剪切力在作用。但是对于高硼酸浓度中拉伸的 PVA 而言，高浓度的硼酸引入足量的化学交联，将 PVA 分子链进行固定和连接，保证了体系成为片晶和无定形共同承力串联模型。更具体来说，子午线方向上的晶体与无定形共同承力，导致了片晶长周期和晶胞的晶面间距始终单调的变化⁴⁰。

除此之外，拉伸诱导的成纤过程可以看做与拉伸诱导的成核与生长类似的过程。体系中的硼酸作为化学交联点，能够降低体系的熵，可以帮助分子链越过能垒，形成纤维。另一方面，由于 PVA 中的分子链收到化学交联点的限制，其运动能力减弱导致了纤维增加的速度下降。总结来说，热力学上，硼酸的加入能够促进纤维的出现，但在动力学上，硼酸的加入抑制了纤维的增加和生长。这也解释了，实验结果中，硼酸的加入能够使得纤维的出现提前，但是硼酸的加入也导致了纤维的最终含量下降⁴¹⁻⁴³。

4.4 总结

利用在线的同步辐射宽小角 X 射线技术与我们自制的原位溶液拉伸装置的结合,我们研究了 PVA 在 0.3, 1, 3 wt% 三个硼酸浓度中进行单轴拉伸的结构演化。整个拉伸过程可以用实验结果简单地分为三个阶段,其中结晶度的平台终止点以及纤维出现点可以作为三个阶段的分界点。有趣的是,尽管硼酸浓度的增加能够促进纤维出现,但也抑制了其增加。添加足量的硼酸能够保证 PVA 内部晶体网络的连接性促进力的传递。换句话说,无定形区和晶体能够有效得到拉伸,而不是相互之间发生滑移。我们的数据结果表明,足量的硼酸加入,能够降低 PVA 中的结晶度,但是能保证其中的连接性,从而使得整体结构能够有效拉伸,这一结果是有利于偏光膜生产的。在实际生产过程中,硼酸的加入还需要考虑薄膜加工性和取向结果之间的取舍关系。

参考文献

1. Millon, L. E.; Nieh, M.-P.; Hutter, J. L.; Wan, W., SANS characterization of an anisotropic poly (vinyl alcohol) hydrogel with vascular applications [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (10), 3655-3662.
2. Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in polymers with special properties*, Springer: 1993; pp 91-129.
3. Yosomiya, T.; Suzuki, Y.; Yosomiya, R., Polarization characteristics of poly (vinyl alcohol) films containing metal iodide [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, 230 (1), 171-178.
4. Yano, T.; Higaki, Y.; Tao, D.; Murakami, D., et al., Orientation of poly(vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching [J]. *Polymer*, 2012, 53 (21), 4702-4708.
5. Yoshioka, T.; Tashiro, K.; Ohta, N., Observation of Water-Stimulated Supercontraction of Uniaxially Oriented Poly(vinyl alcohol) and the Related Hierarchical Structure Change Revealed by the Time-Resolved WAXD/SAXS Measurements [J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (7), 2803-2813.
6. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (24), 8867-8876.
7. Mallapragada, S. K.; Peppas, N. A., Dissolution mechanism of semicrystalline poly (vinyl

- alcohol) in water [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, 34 (7), 1339-1346.
8. Shibayama, M.; Sato, M.; Kimura, Y.; Fujiwara, H., et al., ¹¹B nmr study on the reaction of poly (vinyl alcohol) with boric acid [J]. *Polymer*, 1988, 29 (2), 336-340.
 9. Choi, Y. S.; Miyasaka, K., Structure of poly (vinyl alcohol)-iodine complex formed in the amorphous phase of poly (vinyl alcohol) films [J]. *Journal of applied polymer science*, 1993, 48 (2), 313-317.
 10. Land, E. H., Some aspects of the development of sheet polarizers [J]. *JOSA*, 1951, 41 (12), 957-963.
 11. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (7), 2138-2148.
 12. Han, M. H.; Lyoo, W. S., Preparation of syndiotacticity-rich high molecular weight poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film with high water resistance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115 (2), 917-922.
 13. Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H., Polarizer effect and structure of iodinated before and after casting poly(vinyl alcohol) film [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120 (1), 397-405.
 14. Tanizaki, Y., The Degree of Polarization of Dichroic Polarizer of Polyvinyl Alcohol-Iodine in the Region of 240–1000 m μ [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1957, 30 (8), 935-936.
 15. Han, M. H.; Shin, J. K.; Oh, K. I.; Lee, Y. J., et al., Preparation of Recycled Polyvinyl Alcohol(PVA)/Iodine Polarizing Film [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2010, 18 (7), 391-396.
 16. Takamiya, H.; Tanahashi, Y.; Matsuyama, T.; Tanigami, T., et al., On the poly (vinyl alcohol)-iodine complexes [J]. *Journal of applied polymer science*, 1993, 50 (10), 1807-1813.
 17. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Sakai, M., et al., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress- strain relationship [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (23), 8277-8284.
 18. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Shintani, T., et al., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (8), 2921-2929.

19. Miyazaki, T.; Katayama, S.; Funai, E.; Tsuji, Y., et al., Role of adsorbed iodine into poly(vinyl alcohol) films drawn in KI/I₂ solution [J]. *Polymer*, 2005, 46 (18), 7436-7442.
20. Zhang, Q.; Zhang, R.; Meng, L.; Ji, Y., et al., Stretch-induced structural evolution of poly(vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2018, 142, 233-243.
21. Zhang, R.; Zhang, Q.; Ji, Y.; Su, F., et al., Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Soft Matter*, 2018, 14 (13), 2535-2546.
22. Ohishi, K.; Itadani, T.; Hayashi, T.; Nakai, T., et al., Role of boric acid in the formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes in undrawn films [J]. *Polymer*, 2010, 51 (3), 687-693.
23. Wang, H. H.; Shyr, T. W.; Hu, M. S., The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent [J]. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74 (13), 3046-3052.
24. Woo, J. Y.; Shin, E. J.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawability of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films [J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65 (2), 169-180.
25. Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123 (2), 672-681.
26. Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (9), 969-981.
27. Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T., et al., Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118 (22), 6032-7.
28. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Akane, S.; Itou, T., et al., Role of boric acid for a poly(vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid [J]. *Polymer*, 2010, 51 (23), 5539-5549.
29. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Hoshiko, A.; Shimokita, K., et al., Evaluation of oriented amorphous regions in polymer films during uniaxial deformation; structural characterization of a poly(vinyl alcohol) film during stretching in boric acid aqueous solutions [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55 (3), 513-522.
30. Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y., Tacticity of poly(vinyl alcohol) studied

- by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons [J]. *Macromolecules*, 1972, 5 (5), 577-580.
31. Ohgi, H.; Sato, T., Highly isotactic poly (vinyl alcohol). 2. Preparation and characterization of isotactic poly (vinyl alcohol) [J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (8), 2403-2409.
32. Strawhecker, K.; Manias, E., AFM of poly (vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (24), 8475-8482.
33. Jones, A. T.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D., Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75 (1), 134-158.
34. Lv, F.; Chen, X.; Wan, C.; Su, F., et al., Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting [J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (17), 6385-6395.
35. Glatter, O.; Kratky, O., Editors. *Small-Angle X-ray Scattering*. New York: Academic Press: 1982.
36. Cui, K.; Ma, Z.; Tian, N.; Su, F., et al., Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. *Chemical reviews*, 2018, 118 (4), 1840-1886.
37. Chen, X.; Lv, F.; Lin, Y.; Wang, Z., et al., Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101, 358-367.
38. Lin, Y.; Li, X.; Meng, L.; Chen, X., et al., Structural Evolution of Hard-Elastic Isotactic Polypropylene Film during Uniaxial Tensile Deformation: The Effect of Temperature [J]. *Macromolecules*, 2018, 51 (7), 2690-2705.
39. Krumova, M.; Lopez, D.; Benavente, R.; Mijangos, C., et al., Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol) [J]. *Polymer*, 2000, 41 (26), 9265-9272.
40. Ye, K.; Chen, X.; Zhang, W.; Lv, Y., et al., Time-resolved orientation detection system with quantum cascade lasers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2018, 89 (7), 073101.
41. Kawakami, D.; Hsiao, B. S.; Burger, C.; Ran, S., et al., Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly (ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (1), 91-103.
42. Kawakami, D.; Ran, S.; Burger, C.; Fu, B., et al., Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (25), 9275-9280.
43. Petit, J.-M.; Zhu, X., H and ¹³C NMR Study on Local Dynamics of Poly (vinyl alcohol) in Aqueous Solutions [J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (6), 2075-2081.

第5章 不同硼酸浓度溶液中拉伸聚乙烯醇获得的二色性物质演化研究

5.1 引言

聚乙烯醇侧基的羟基结构赋予了聚乙烯醇很多区别于其他高分子的物理、化学性能,使其被广泛应用于生物材料、水处理材料、光学材料¹⁻⁴等等。在各类PVA应用中,由高度取向分子链和线性排布的聚碘离子组成的偏光膜是其最著名的应用之一⁵⁻⁷。偏光膜是将PVA放入相当低浓度的KI和I₂溶液中浸润,然后通过将聚乙烯醇在溶液中拉伸到高应变获得高的分子链和聚碘离子的取向而制备。拉伸过程将PVA中的分子链沿拉伸方向取向,并形成沿着拉伸方向的微纤。这些结构有利于PVA和聚碘离子络合物的形成和增长⁸⁻⁹。研究表明,将PVA放在相当低浓度碘溶液中拉伸时,形成的聚碘离子主要出现在无定形区域中。聚碘离子主要包括碘三离子和碘五离子¹⁰⁻¹¹,其中碘三离子主要覆盖低波长范围,而碘五离子主要覆盖高波长范围¹²⁻¹⁷,两者结合能够覆盖可见光400-700 nm波段。在高湿度和高温环境中,偏光膜容易发生蓝光泄露的问题,其主要是由于覆盖低波长部分的碘三离子失效造成¹⁸⁻¹⁹,蓝光泄露这一问题大大限制了碘染聚乙烯醇偏光膜的应用。

无论是在文献还是在专利中,不难发现碘三离子的不稳定性是造成偏光膜耐候性较差的主要因素之一。Toshio Yokota 等人的一系列关于PVA和碘的实验揭示了在PVA中¹³⁻¹⁷,碘、碘化钾、碘三离子、碘五离子之间的转化关系。他们发现,PVA中存在着受到PVA约束的聚碘离子和未受到约束的聚碘离子。通过四氯化碳将自由的碘分子进行萃取,他们发现,与PVA分子链有着较强络合作用的碘五离子不易受到四氯化碳萃取的影响,而相对结合较弱的碘三离子则溶液在萃取过程中被脱除。



萃取碘分子促进反应式(5.1)中的可逆反应向左边进行,这导致了反应式(5.2)中的反应快速进行,这也导致了高温高湿环境中的偏光膜容易发生蓝光泄露。提高溶液中碘的浓度,PVA-I₃⁻复合晶体随着碘浓度增加逐渐出现^{8,20-24}。

在 Zhang rui 等人 PVA 碘液中的拉伸回复实验中可以看到²⁵, PVA-I₃⁻复合晶体在回复过程中, 其含量对应变的依赖性较弱, 代表了其在回缩过程中具有较好的稳定性。上述的两个实验现象, 对于制备出高耐候性的偏光膜薄膜提供了一种全新的思路。

偏光膜实际生产的加工步骤非常复杂, 借助于同步辐射宽角 X 射线和小角 X 射线与自制的溶液拉伸装置的联用, 我们对生产步骤中施加的外场逐个分解获得了²⁵⁻²⁷: 温度、碘浓度、硼酸浓度对于 PVA 单轴拉伸过程中的结果演化规律。在 Miyasaka 等人的工作基础上²⁸⁻³⁵, 我们得出了一些新的结论: (i) 片晶经历熔融重构过程形成了纳米纤维; (ii) 温度上升能够帮助纳米纤维有更加规则的排列; (3) 碘离子的添加能够促使纳米纤维的生成及其规则排列, 提高碘浓度和拉伸都有利于 PVA-I₃⁻复合晶体的形成; (iv) 硼酸的加入会抑制拉伸诱导的结晶, 增加硼酸浓度可以促进纤维的提前出现, 但是也因为限制了链活动能力, 抑制了其增长速度, 导致了其最终含量的减少; (v) 添加的硼酸能够帮助形成更加完善的晶体间的链接, 有助于拉伸过程中力的传导。尽管我们分别获得了各类外场(温度、碘浓度、硼酸浓度)对于 PVA 的影响, 但实际生产中, 几种外场之间可能存在的相互协同、相互竞争作用, 是单个实验变量中不能体现的。

在这部分工作中, 我们借助自制的溶液拉伸装置和同步辐射宽小角检测手段, 研究了不同硼酸浓度中, 聚碘离子的演化规律。我们得出, 相比于 PVA 中的晶体, PVA-I₃⁻晶体的稳定性较差, 这也导致了高碘浓度中, 拉伸薄膜的整体结晶度在更小的应变发生下降。晶体破坏形成的有序无定形中, 取向分子链与碘发生络合形成 PVA-I 络合物。而在拉伸过程中逐渐获得取向的无定形部分, 在达到一定取向度后也与碘络合形成 PVA-I 络合物。需要提的一点是, PVA-I₃⁻晶体从规则排列的 PVA-I 络合物中形成, 经历了初始 PVA 晶体溶液, PVA-I₃⁻晶体重新生成两个步骤。与 PVA 结合形成 PVA-I₃⁻保证了 I₃⁻以晶体形式存在, 这为制备高耐候性偏光膜提供了一个新的思路, 我们的工作为制备出高耐候的 PVA 偏光膜提供了一个很好的加工窗口选择。

5.2 实验部分

5.2.1 样品与实验准备

我们使用了和上述实验中相同的皖维公司 80 μm 的商品膜。实验准备与上述实验相同, 在此不进行赘述。为了描述的方便, 我们使用如下的命名方法对样

品进行命名： B_xI_y ，其中 B 和 I 分别代表了溶液中的硼酸和碘，而 x 和 y 分别代表溶液中硼酸的质量分数和碘的摩尔分数（与实际生产对应）。

实验参数设计与上述实验相同，需要注意的一点是，1 M 浓度的碘溶液对 X 射线存在强烈的吸收，因此，与其他浓度样品在对应溶液中拉伸不同的是，1 M 碘浓度的样品是在溶剂中达到反应平衡后再在空气环境中进行拉伸的。

5.3 结果

5.3.1 溶液中拉伸 PVA 薄膜的力学行为

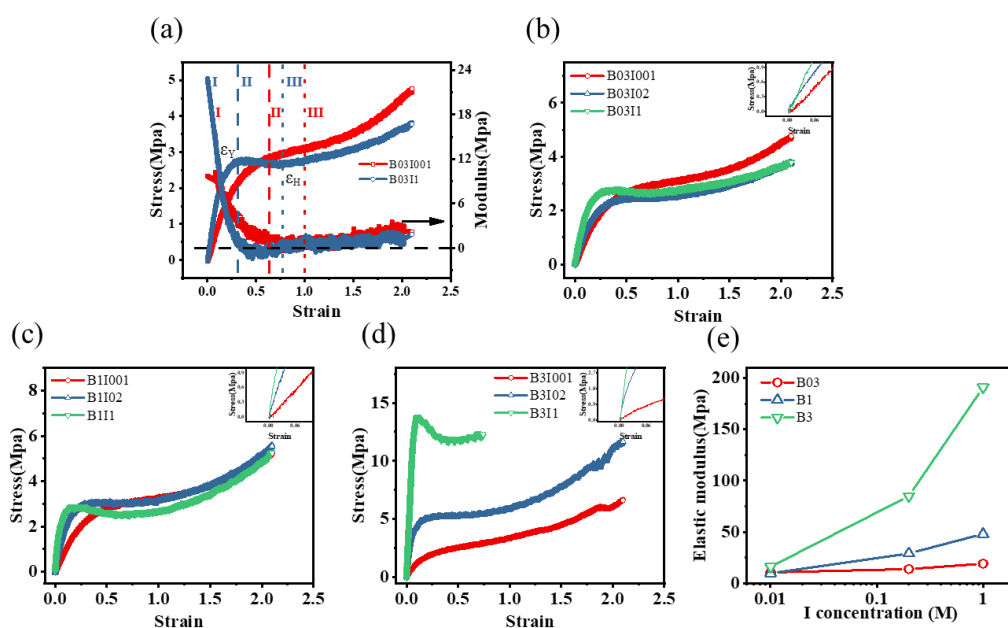


图 5.1 (a) B03I001 及 B03I1 样品的应力-应变曲线及模量-应变曲线及其分区结果；(b)、(c)、(d) 不同硼酸浓度和碘浓度中样品拉伸的应力-应变曲线；(e) 不同硼酸浓度下，样品弹性拉伸时弹性模量与碘浓度的关系

为了更好地比较不同曲线之间的差异，我们将 B03I001 和 B03I1 溶液中典型的两个 PVA 样品拉伸的工程应力-应变 (σ - ϵ) 曲线及其应力对应变求导的曲线也就是模量-应变 ($d\sigma/d\epsilon$ - ϵ) 曲线在图 5.1 (a) 中给出。与纯水中或者硼酸溶液中拉伸的力学曲线相似，B03I001 样品在低硼酸和碘浓度下拉伸的力学曲线有着类似于橡胶拉伸的力学曲线，拉伸过程中没有一个明显的屈服点。应力应变曲线在第一阶段 (I) 表现出弹性拉伸，而后进入了短暂的平台或者说微弱上升阶段，我们定义这一阶段为第二阶段 (II)。应变逐渐增加，应力-应变曲线进入了应变硬化的第三阶段 (III)。在模量-应变曲线上则表现出两个明显的力学拐点。在应

变到达 0.62 前, 样品的模量处于单调下降的状态, 在模量下降到最低值时, 对应了应力-应变曲线上短暂第二阶段的起始。模量在第二阶段几乎不发生变化, 与应力-应变曲线上的第二阶段有着较好的对应关系。而在第三阶段, 模量开始增加, 应力-应变曲线上发生了硬化的现象, 表明在这一阶段出现了明显的结构变化。因为模量-应变曲线上, 模量的数值一直大于 0, 为了方便描述, 我们定义其屈服点为曲线上模量最小值点。然而, 对于 B03I1 而言, 其力学曲线更多得表现为塑料拉伸的力学行为, 可以在力学曲线中看到明显的屈服点以及应力软化现象。我们将模量-应变曲线上模量为零的第一个点定义为应力-应变曲线上的屈服点。而应变硬化的起始点定义为模量-应变曲线上, 模量开始从负变正的点。而模量数值为负数的区域, 对应了应力应变曲线上的应变软化阶段。为了更好地解释各个阶段发生的结构转变, 我们对 B03I1 样品的拉伸同样分成了三个阶段, 其分界点与 B03I001 相同, 均为屈服起始点以及应变硬化点。我们将 PVA 样品在混合溶液中拉伸的力学曲线总结在图 5.1 (b) - (d) 中。相同硼酸浓度, 不同碘浓度溶液中拉伸的力学曲线总结在一幅图中, 可以更好地进行比较差异。在中、高碘浓度溶液中拉伸的样品表现出类似塑料拉伸的力学行为, 这一现象在高硼酸浓度中表现得更加显著。除此之外, 我们在所有应力应变曲线中给出了弹性拉伸阶段的放大图, 并将计算获得的弹性模量总结在图 5.1 (e) 中。可以看到, 无论是提高硼酸浓度还是提高碘的浓度, 都能提高样品拉伸的弹性模量。

5.3.2 原位宽角检测

图 5.2 给出了 PVA 薄膜在对应混合溶液拉伸过程中具有代表性的宽角二维衍射图。考虑到碘对于 X 射线的强烈吸收, 为了保证信号的有效显示, 对于不同碘浓度下采集的宽角二维图, 我们使用了不同的颜色比例尺。图片上方水平方向上的双向箭头代表了薄膜的拉伸方向。宽角二维衍射图左上方红色数字给出了该宽角衍射图对应的应变。图中的 x 轴坐标代表应变, y 轴坐标为不同溶液下拉伸的样品标号。根据力学曲线上获得的分区结果, 我们将各拐点处的宽角二维图分别给出, 分区结果标记在 x 轴上。在低碘浓度样品中, 可以看到清晰的 $(101/10\bar{1})$ 和 (111) 晶面衍射峰³⁶, 而 (111) 晶面在高碘浓度溶液中几乎不可见。而在拉伸前, 在中高碘浓度溶液中的 PVA 中出现了微弱的聚碘离子的衍射信号。除此之外, 相同碘浓度溶液中, 硼酸浓度增加会导致晶体信号的减弱, 在拉伸初期, 相同碘浓度下, 可以看到聚碘离子信号出现的应变也随着硼酸浓度增加

而提前。

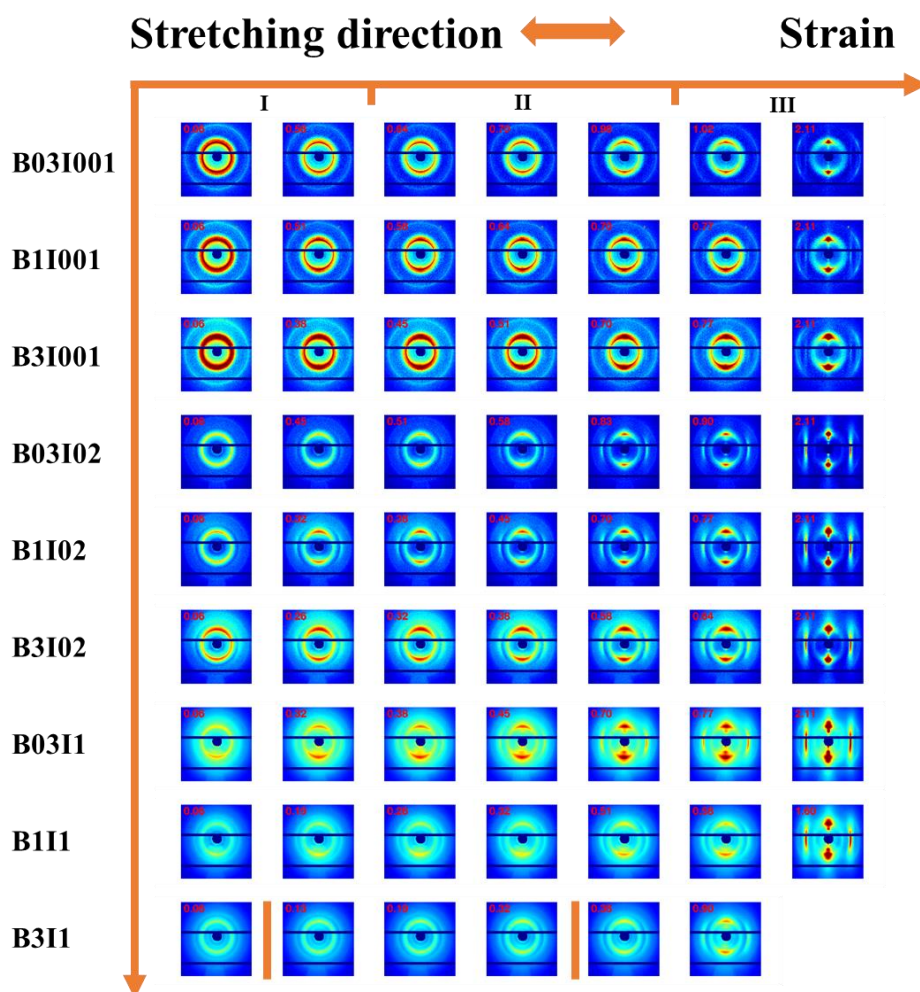


图 5.2 不同硼酸、碘浓度下拉伸获得具有代表性的宽角二维图

为了定量化获得拉伸过程中的结晶度变化，我们将宽角二维图转化为宽角一维曲线。我们把具有代表性的 B03I001, B03I02 以及 B03I1 三个样品拉伸前的宽角一维曲线总结在图 5.3 (a) 中。可以看到，(101/10 $\bar{1}$) 晶面的衍射峰不断宽化，同时峰位向更高的 2θ 值迁移。(200) 晶面则随着碘浓度的增加逐渐不可见。参考 zhang rui 等人的工作可知，这是 PVA-I $_3^-$ 晶体逐渐出现导致。在图 5.3 (b) 中，我们给出了 PVA 与 PVA-I $_3^-$ 复合晶体共存条件下的多峰拟合方法，我们通过此拟合方法，将 PVA、PVA-I $_3^-$ 复合晶体以及无定形区分开来，利用峰面积比值法，我们计算了整体结晶度以及单独各部分的结晶度³⁷：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \quad (5.1)$$

其中 A_c 代表晶体衍射峰的面积 (PVA 晶体和 PVA- I_3^- 复合晶体), 而 A_a 则代表无定形部分的衍射峰面积。

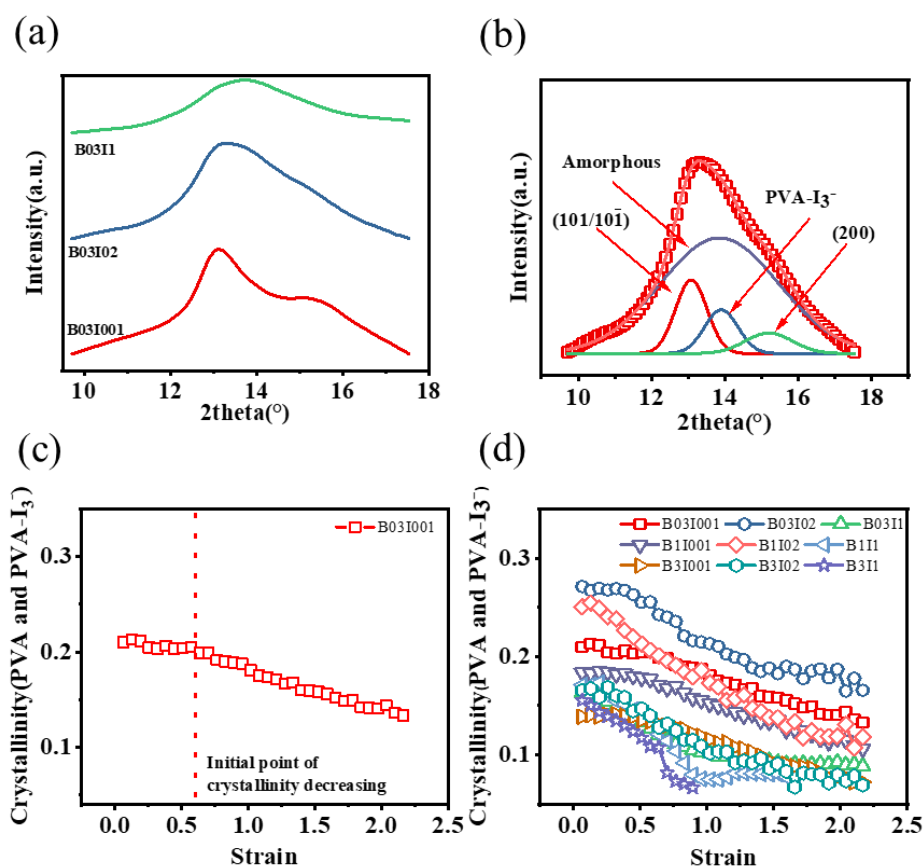


图 5.3 (a) B03I001、B03I02 和 B03I1 样品初始状态下的宽角一维曲线; (b) B03I02 样品的宽角一维曲线分峰拟合结果; (c) B03I001 样品的结晶度-应变关系图; (d) 不同混合溶液中结晶度随应变的演化图

利用公式 (5.1) 获得的整体结晶度结果总结在图 5.3 (d) 中。图 5.3 (c) 中给出了典型的 B03I001 的结晶度-应变演化图, 可以看到, 其结晶度在拉伸初期并没有发生明显的变化, 只有在应变到达约 0.6 时才开始发生结晶度的下降, 我们使用虚线将这一应变标记了出来, 并使用相同的方法将各个样品的应变进行了统计, 列在了表 5.1 中, 同时, 我们也将力学曲线上获得的屈服点应变也统计在表 5.1 中, 可以发现, 结晶度下降的应变要比屈服点应变略微提前, 但两者数值的差异几乎可以忽略。此外, 值得注意的是, 不同于低碘浓度溶液中 PVA 样品的结晶度在拐点后一直发生下降, PVA 薄膜在中、高碘浓度溶液中, 拉伸后期的结晶度几乎是维持不变的。结晶度下降速率随碘浓度增加明显加快, 而硼酸浓度对此的影响要远小于碘浓度。

表 5.1 屈服点及结晶度下降起始点（横坐标为硼酸浓度，纵坐标为碘浓度）

I/B	0.3	1	3
0.01	0.62/0.57	0.57/0.50	0.41/0.38
0.2	0.46/0.44	0.37/0.31	0.29/0.25
1	0.34/0.25	0.20/0.19	0.11/0

碘浓度的差异造成了结晶度的演化存在较大差异，而低碘浓度和高碘浓度下的样品最大的不同在于，高碘浓度样品中，PVA 和碘形成了 PVA-I_3^- 晶体。因此，我们也将 PVA-I_3^- 晶体的演化进行了统计。中、高浓度下会生成 PVA-I_3^- 晶体，其在不同硼酸浓度下的演化规律有着相同的趋势，为了更好地了解碘浓度对 PVA-I_3^- 晶体生成和演化的影响，我们选取了 0.3 wt% 硼酸浓度下所有样品的整体结晶度（图 5.3 (a)）以及 B03I02、B03I1 两个样品的 PVA-I_3^- 占有所有晶体含量（图 5.3 (b)）随拉伸的演化来解释。在拉伸一开始的阶段， PVA-I_3^- 占有所有晶体含量的演化规律与其整体结晶度的演化规律类似，首先出现一个微弱的上升或者是平台阶段，然后开始发生下降。然而，在结晶度开始进入平台阶段时， PVA-I_3^- 占有所有晶体含量的演化则出现了与之前相反的趋势。且这一含量增长的趋势随着碘浓度的增加而提前，我们在图 5.4 (a) 和图 5.4 (b) 中使用虚线将这一拐点进行标记。

我们可以通过拉伸过程中不稳定的 PVA-I_3^- 晶体被破坏来解释 PVA-I_3^- 晶体含量的减少，但是我们需要进一步的实验结果和分析来解释，为什么 PVA-I_3^- 晶体在拉伸后期出现了含量的增加。

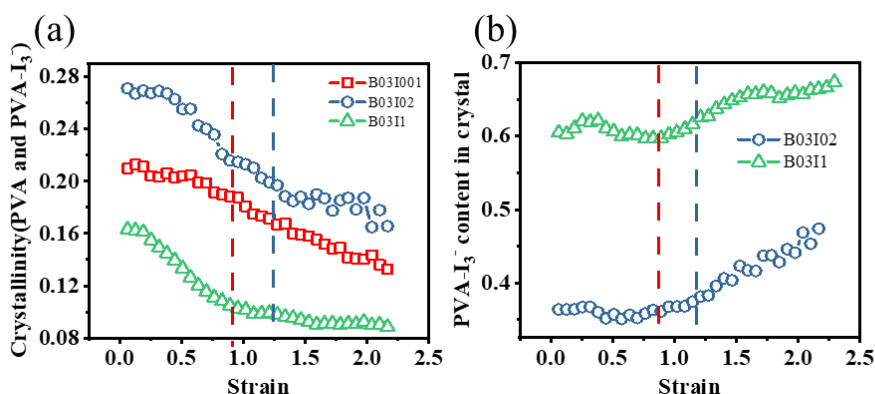


图 5.4 (a) B03I001, B03I02, B03I1 样品的整体结晶度随应变的演化；(b) B03I001, B03I02, B03I1 样品的 PVA-I_3^- 占有所有晶体含量随应变的演化

参考结晶度计算的方法，我们利用公式 (5.2) 计算了归一化的聚碘离子强

度:

$$NI = \frac{A_I}{\Sigma A_c + \Sigma A_a} \quad (5.2)$$

其中, A_I 代表了按照图 5.5 (a) 中的聚碘离子选区计算获得的积分面积。

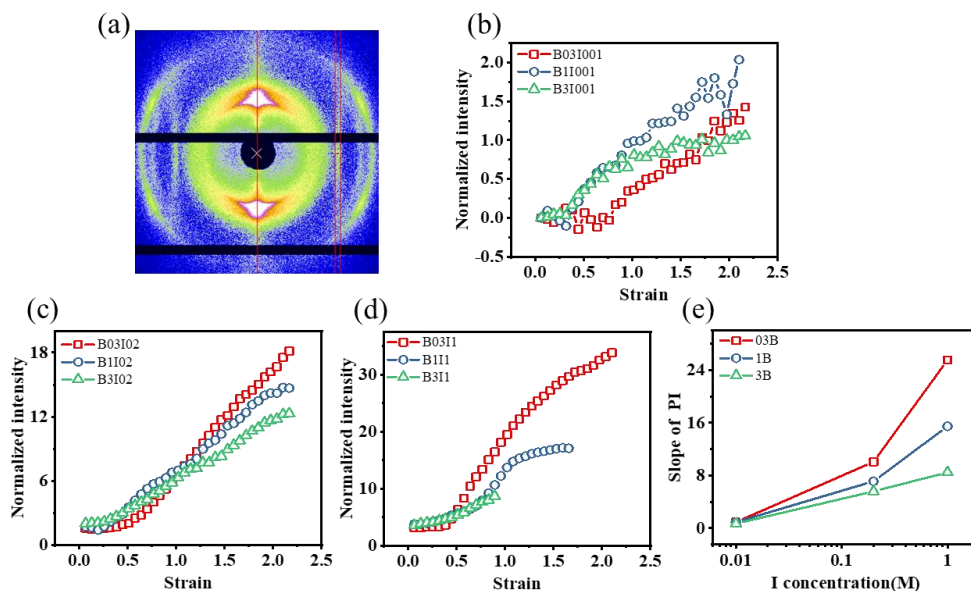


图 5.5 (a) 用于计算聚碘离子强度的选区范围; (b)、(c)、(d) 不同硼酸和碘浓度溶液中, 聚碘离子归一化强度随应变的关系; (e) 不同硼酸和碘浓度溶液中, 聚碘离子归一化强度线性增加段斜率随碘浓度的关系

聚碘离子的归一化强度也可以说是聚碘离子含量的结果被总结在图 5.5 (b) (c) (d) 中。在所有碘浓度中, 硼酸浓度对于聚碘离子含量演化的影响有着近似的规律, 也就是, 硼酸含量增加, 能够促使聚碘离子提前生成, 但是硼酸浓度的增加也导致了聚碘离子最终含量的下降。我们使用线性拟合的方法获得了聚碘离子含量演化的速率。有趣的是, 聚碘离子增加的速率要小于碘浓度的增加, 这一现象在硼酸浓度更高的情况下更为明显。此外, 聚碘离子含量开始增加的应变点与结晶度开始发生下降的应变点几乎一致也是需要注意的一点。

参考 Zhang rui 等人的工作我们可以知道, 中高碘浓度溶液中, $2\theta=9.4^\circ$ 处随应变增加出现的衍射峰, 其归属于与新生成的 $PVA-I_3^-$ 晶体, 我们在图 5.6 (a) 中标记了出来。从宽角二维衍射图中可以看到, 拉伸过程中, 归属于 $PVA-I_3^-$ 晶体的衍射峰逐渐向赤道线方向集中, 拉伸获得取向的 $PVA-I_3^-$ 晶体。图 5.6 (b) 中给出了新出现的 $PVA-I_3^-$ 晶体方位角积分的云图结果。其中, 270° 代表了赤道线方向, 可以看到, 270° 方向上的信号逐渐集中。进一步提高拉伸比, 可以看

到方位角积分的峰形从一个宽峰变成由两个高斯峰叠加而成的新峰，表明拉伸获得的 PVA-I₃⁻取向晶体并不是均一的^{26-27, 35, 38-39}。图 5.6 (c) 给出了典型的分峰拟合结果。利用公式 (5.3) 计算了取向 PVA-I₃⁻晶体的含量：

$$OC = \frac{A_{narrow}}{A_{narrow} + A_{wide}} \quad (5.3)$$

其中， A_{narrow} 和 A_{wide} 分别为拟合获得的窄峰和宽峰的峰面积。由于碘浓度 0.01 M 溶液中，拉伸没有获得 PVA-I₃⁻晶体，图 5.6 (d) 中只给出了 PVA-I₃⁻晶体在中、高碘浓度下的演化结果。取向晶体只在较高应变下产生，在一开始表现出线性的快速上升，而后增长变得平缓。

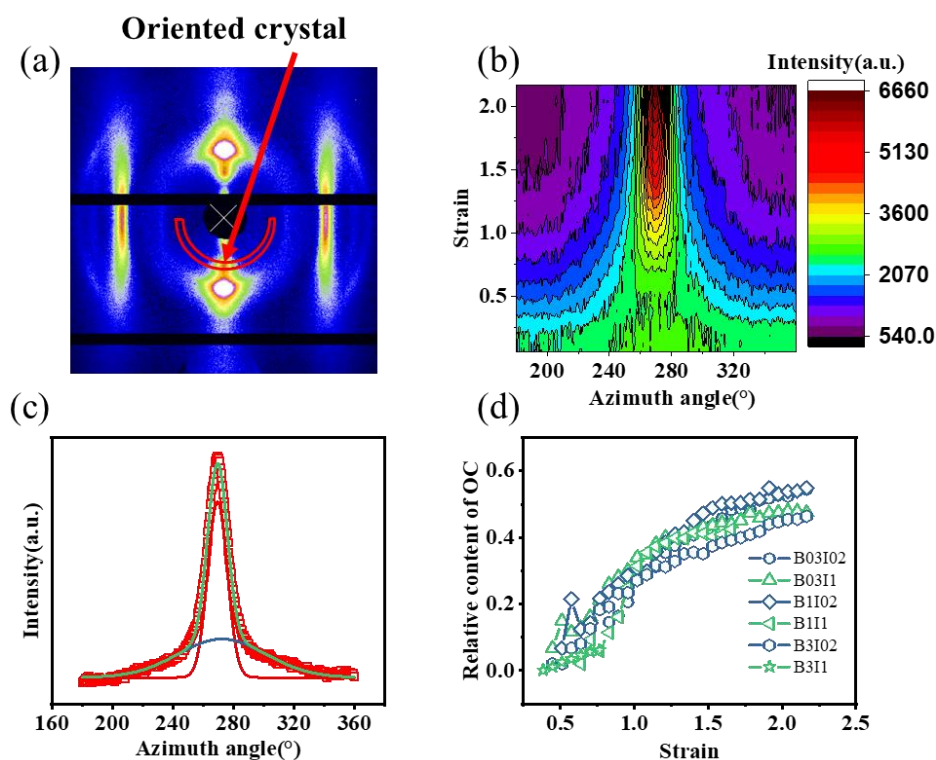


图 5.6 (a) B03I02 样品在应变 1.97 时的宽角二维图，红色半圆环为方位角积分范围；(b) B03I02 宽角方位角积分强度分布云图；(c) B03I02 样品在应变 1.97 时的 PVA-I₃⁻晶体方位角积分分峰拟合方法；(d) 取向 PVA-I₃⁻晶体相对含量随应变的关系

这一样品体系中除了 PVA 自身结构以及 PVA-I₃⁻晶体以外，聚碘离子也是其中非常重要的一个部分，三者之间存在着密不可分的关系，因此，我们利用谢乐公式^{38, 40} 计算了聚碘离子沿着碘棒方向的晶体尺寸（聚碘离子长度）：

$$L_{PI} = \frac{k\lambda}{\sqrt{B_{PI}^2 - b^2} \cos \theta} \quad (5.4)$$

其中 L_{PI} 是一维聚碘离子的晶体尺寸, k 是 Scherrer 常数, λ 是 X 射线的波长, 这里我们使用的是 0.103 nm 的 X 射线, B_{PI} 是聚碘离子衍射峰的半峰宽, b 是仪器展宽因子, 其数值为 0.15° , 2θ 为聚碘离子的衍射峰峰位。在上述的二维图中能够看到, 在低、中碘浓度的溶液中, 随着应变的增加, 聚碘离子的信号强度逐渐增强, 而对于高碘浓度溶液中的样品, 在其拉伸初期就出现了聚碘离子的信号。因为低碘浓度整个拉伸过程以及中等碘浓度拉伸前半段的聚碘离子信号太弱了, 以至于不能获得精确的拟合结果, 因此这部分的数据我们没有给出。图 5.7 (a) 中给出了中等碘浓度拉伸后半段及高碘浓度整个拉伸过程中, 聚碘离子的长度随应变的演化。有趣的一点是, 所有聚碘离子长度最终都生长到几乎相同的尺寸, 也就是 $40 \pm 5 \text{ \AA}$, 这与 Masao Haisa 等人得到的结果^{11, 41-42} 几乎一致。为了了解 PVA-I₃⁻ 晶体取向与聚碘离子长度之间的关系, 我们把两者随应变碘关系总结在图 5.7 (b) 当中, 可以明显看到, 取向 PVA-I₃⁻ 晶体含量演化规律和聚碘离子长度的演化规律一致, 但是在应变上出现了一定的滞后。

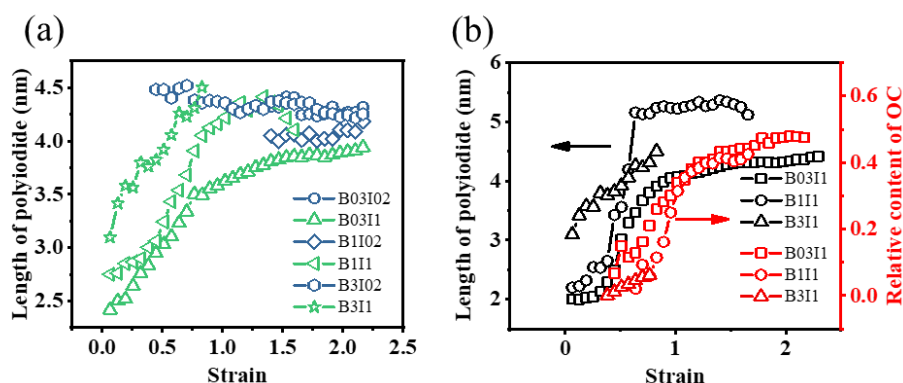


图 5.7 (a) 聚碘离子的长度随应变的演化; (b) 聚碘离子的长度与取向 PVA-I₃⁻ 晶体含量随应变关系。

5.3.3 在线小角 X 射线表征

图 5.8 给出了拉伸过程中采集的典型小角二维衍射图, 其中, 拉伸初期样品的衍射极大值与硼酸和碘的浓度相关。对于低硼酸浓度溶液中的样品, 衍射极大值的分布是各向同性的。随硼酸浓度增加, 其衍射极大值在子午线方向集中, 这与之前硼酸为变量的实验的结果一致。而对于碘浓度的增加来说, 可以发现, 碘浓度增加导致了衍射极大值向高 q 值方向迁移, 表明了长周期的下降。在高碘和高硼酸浓度溶液中的样品, 其衍射极大值的信号强度大大减弱。同时, 在硼酸和碘混合溶液中, 依然能够观察到在赤道线方向出现的片晶信号向纤维信号转变的现象。图中的 x 和 y 轴的设定与图 5.2 中的一致。

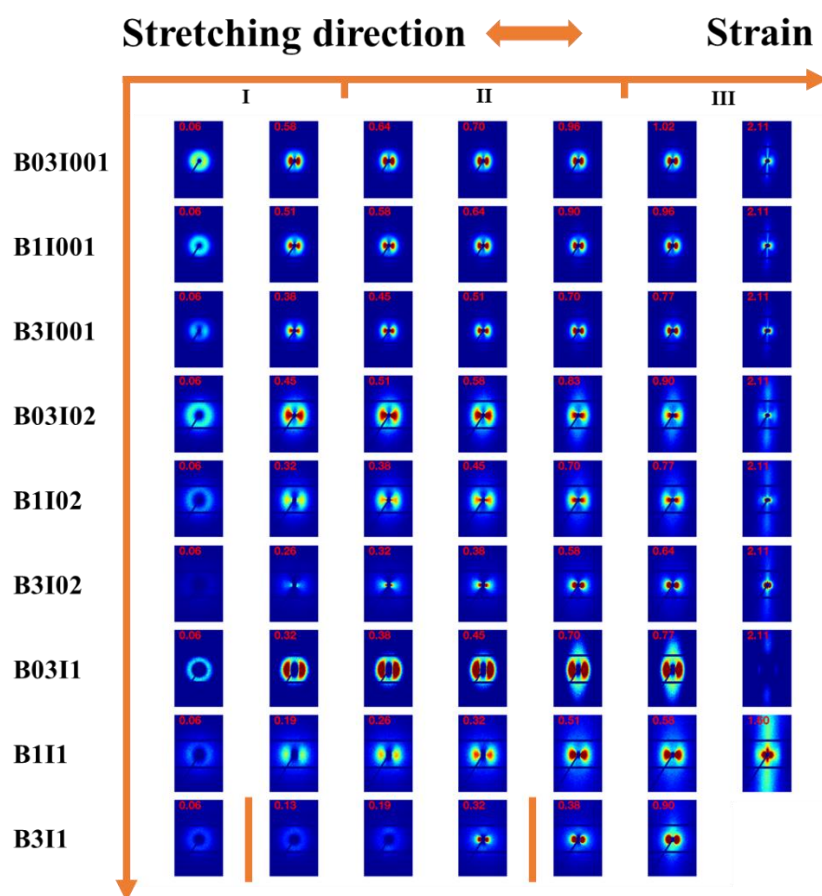


图 5.8 不同硼酸、碘浓度下拉伸获得具有代表性的小角二维图

图 5.9 (a) 中给出了拉伸到后期获得的小角二维图，可以清楚地看到赤道线和子午线方向上看到两种不同结构的信号，红色虚线是我们对两种信号计算的区域选择。对于棒状的纤维和盘状的片晶，我们利用洛伦兹校正的方法分别对其信号乘上 q 和 q^2 进行了校正。B03I001 样品子午线方向具有代表性的云图我们在图 5.9 (b) 中给出。我们通过黑色箭头标记了衍射极大值的演化，在应变达到 1 前，其值向低 q 值方向迁移，在应变达到 1 之后，向高 q 值方向迁移。定量来说，子午线方向上的片晶长周期在应变 1.01 时到达了极大值 24 nm，之后呈现单调递减的趋势。所有样品的长周期演化统计在图 5.9 (c) 中，不难发现，低、中硼酸浓度混合溶液中的片晶长周期与 B03I001 样品有着相同的演化规律，都表现出片晶长周期先增加后平缓或者减小的规律，不同的是，硼酸浓度增加会导致这一拐点的提前出现。对于高硼酸浓度的样品而言，其子午线方向上片晶的长周期呈现单调增加的趋势，而对于高碘和高硼酸的样品，片晶的信号太弱以至于不能计算其长周期。

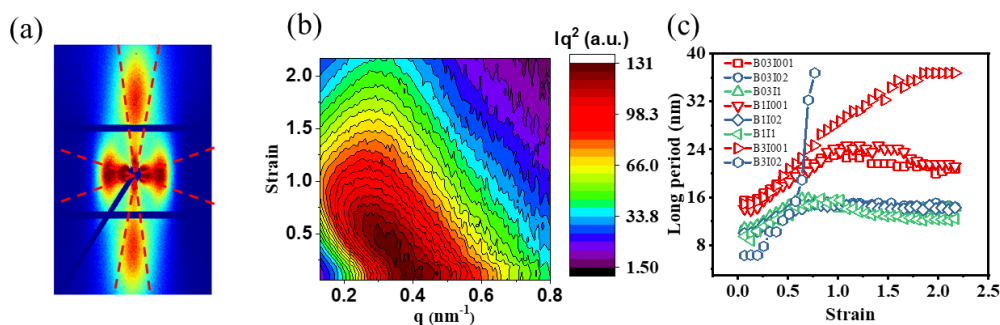


图 5.9 (a) 拉伸后期样品小角信号及子午线和赤道线积选区；(b) B03I001 样品在溶液中拉伸子午线方向一维积分 Iq^2 曲线云图；(c) 子午线上片晶长周期与应变的关系

上面也提到,在大应变下,赤道线方向上的片晶信号向纤维信号发生了转变。在图 5.10 (a)、(b) 中给出了 B03I001 样品在应变和 q 为 x 轴和 y 轴的 Iq^2 和 Iq 信号强度云图。在应变为 1 时,图 5.10 (a) 和 (b) 中的信号强度出现了从下降变为上升的转折,同时我们在二维图中观察到了属于纤维的条状信号,这一拐点表明赤道线方向上片晶向纤维的转变。尽管有部分信号被探测器连接部分所覆盖,利用剩余部分的信号,我们通过拟合的方法获得了 q_{\max} 。根据布拉格公式,片晶的长周期 (LE) 和纤维的长周期 (LF) 被总结在图 5.10 (c) 和 (d) 中。所有样品的片晶长周期表现出单调递减的规律,而纤维的长周期在一段下降后进入了平台阶段。纤维出现的应变与力学曲线上发生应变硬化的应变一致,这和我们之前发现的结果一致^{31,43}。

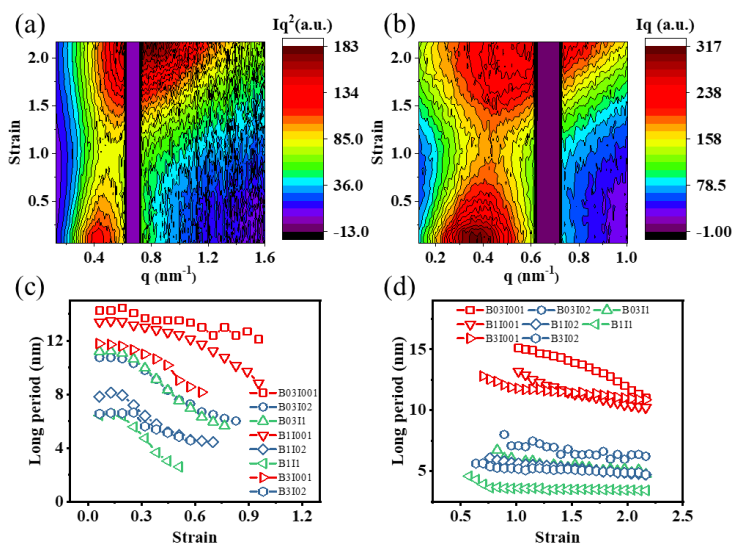


图 5.10 (a) 0.3 wt% 浓度溶液中拉伸赤道线方向一维积分 Iq^2 曲线云图；(b) 0.3 wt% 浓度溶液中拉伸赤道线方向一维积分 Iq 曲线云图；赤道线上片晶 (c) 和纤维信号 (d) 长周期与应变的关系

5.4 讨论

从以上结果中,我们可以发现,聚乙烯醇的结构和二色性物质的演化与应变、硼酸还有碘浓度息息相关。根据宽角 X 射线、小角 X 射线以及应力应变曲线结果,我们能够得出以下的结论:(i) 碘和硼酸都是作为交联点出现在聚乙烯醇的无定形中,可以看到两者浓度增加都会导致 PVA 弹性拉伸阶段的模量上升;但是亚稳态的 PVA-I_3^- 晶体则在拉伸过程中容易发生破坏,导致了明显的屈服现象发生;(ii) 拉伸过程中破坏的 PVA 晶体,因为其具有较好的规则排布,能够与碘结合形成聚碘离子,而在拉伸后期,原来的无定形区因为拉伸获得较好的取向后,也能够与碘形成 PVA-I 络合物,促进棒状聚碘的生成;(iii) 与 PVA 结合生成的 PVA-I 络合物是 PVA-I_3^- 晶体的前驱体;(iv) 硼酸能够促进聚碘离子的生成,但是也因为分子链运动能力的受限导致了其含量增长速度减缓,导致其最终含量较少。

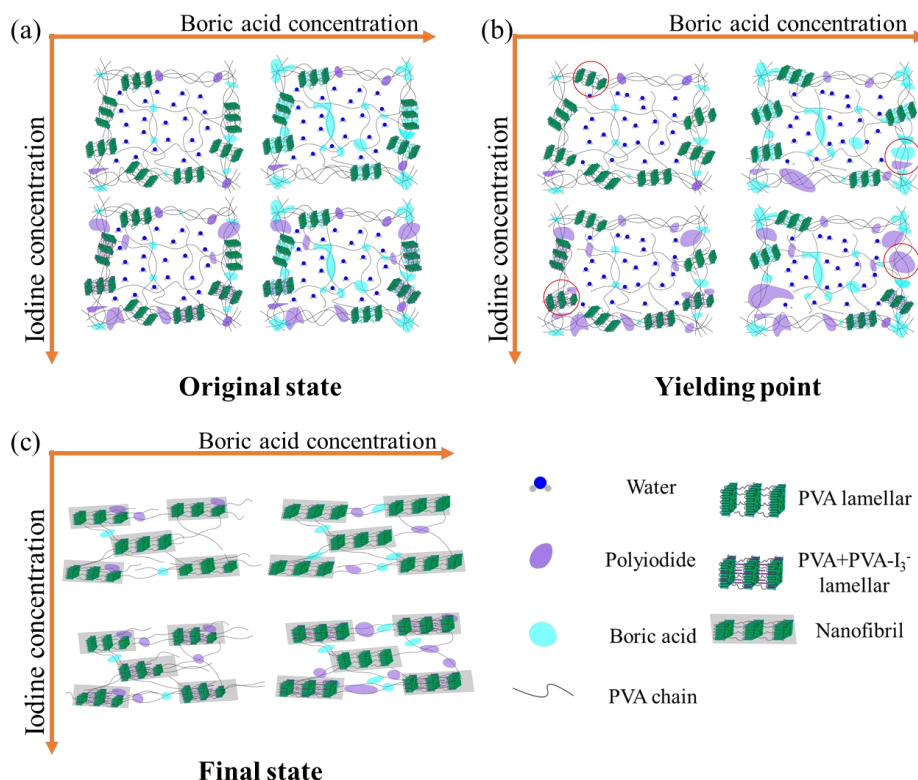


图 5.11 PVA 在不同硼酸和碘浓度溶液中拉伸的演化示意图

PVA 在混合溶液中拉伸获得聚碘离子和 PVA-I_3^- 晶体与应变、碘浓度、硼酸浓度关系密切,为了描述其中的关系和结构转变原理,我们在图 5.11 中给出了示意图,描述了拉伸的各个阶段发生的变化。

在拉伸初期, PVA 薄膜在小应变拉伸过程中表现出弹性拉伸的力学行为。整体结晶度, 包括 PVA-I₃⁻晶体在晶体中的含量保持不变, 而子午线方向上的片晶长周期则因为无定形区的形变而增加。在这一阶段, 聚碘离子的归一化强度在低、中等碘浓度下几乎为 0。而在高碘浓度中, 聚碘离子的归一化强度不为 0 可能是因为 PVA-I₃⁻晶体的存在。这一阶段的弹性模量随着碘浓度和硼酸浓度的增加都出现了上升, 表明两者都作为交联单元提高了模量^{29, 32, 34}。

进一步的拉伸将会导致晶体的破坏, 结晶度的数据中可以明显看到在这一过程中整体结晶度发生了快速的下降, 而且随碘浓度的增加整体结晶度的下降应变点提前, 下降速度更加剧烈。相对而言, 在图 5.3(c)中可以看到, 拉伸过程中整体结晶度的演化过程对硼酸浓度的变化不敏感。文献以及我们之前的工作都证明了, 硼酸和碘在无定形中都能起到交联点的作用。他们之间最大的差别在于, 碘能够与 PVA 结合, 形成 PVA-I₃⁻的复合晶体。Tashiro 等人利用计算机模拟以及宽角 X 射线手段给出了 PVA-I₃⁻晶体的结构。棒状的 I₃⁻今天会沿着 PVA 分子链方向排布进入 PVA 晶体中, 这会导致 PVA-I₃⁻晶体存在一定的不稳定性。这也解释了, 高碘浓度溶液中, PVA 拉伸过程的整体结晶度下降更加快速以及结晶度开始发生的应变点能够提前, 也能够从伴随着结晶度的下降, PVA-I₃⁻晶体在整体结晶度中开始发生下降中发现这一规律。也正是因为 PVA-I₃⁻晶体的整体结晶度的稳定较差的原因, 在 SAXS 尺度的数据中可以发现, 硼酸浓度的增加, 能够提高晶体网络的连接性, 而中、高碘浓度中形成的导致的 PVA-I₃⁻, 也导致了子午线方向的长周期提前出现了下降的趋势, 这也和 PVA-I₃⁻晶体稳定性较差相关。

显然, 具有较差稳定性的 PVA-I₃⁻晶体在拉伸过程中容易发生破坏。然而, 容易让人发生误解的是, 在拉伸的后期, 在中、高碘浓度溶液中拉伸的 PVA, 其整体结晶度停止下降出现了平台阶段, 然而, 在低碘浓度溶液中 PVA 的整体结晶度则随应变呈现一直下降的趋势。这一现象可以通过结合聚碘离子的归一化强度、取向晶体的相对含量以及聚碘离子长度的数据来解释。可以看到, 聚碘离子的归一化强度在结晶度开始下降的应变点开始出现几乎线性的快速增长。推测可得, 在拉伸过程中被破坏的晶体转变成为无定形, 其中仍保留了一定的有序结构, 这为 PVA 分子链与棒状聚碘离子提供了低熵的环境。对于图 5.7 (a) 中的聚碘离子的长度数据结果来说, 在 1 M 碘浓度、三个硼酸浓度的溶液中, 聚碘离子在拉伸到一定应变后出现了快速的增加, 而在后期出现了一个稳定的平台阶段。PVA-I₃⁻晶体相对含量的演化表现出了相同的实验规律, 但是其

变化的应变点要滞后于聚碘离子长度的演化。综合以上的结果来说,我们可以合理得推测,被 PVA 分子链所包围的聚碘离子形成的 PVA-I 络合物,是 PVA-I₃⁻晶体的前驱体,在到达特定应变时向 PVA-I₃⁻晶体转变,这可以很好地解释 PVA-I₃⁻晶体在整体结晶度中含量增加以及中、高碘浓度下拉伸后期结晶度的平台阶段。

在拉伸的最后阶段,纤维结构的形成造成了应变硬化现象。对于最终的聚碘离子结果而言,碘浓度增加能够提高了其增加的速度,而硼酸浓度增加则表现出相反的结果。尽管硼酸引入的交联结构能够降低形成聚碘离子的位垒,但是聚碘离子的形成也因为分子链运动能力受到交联点限制而减缓⁴⁴。

5.5 总结

利用一台能够与同步辐射 SAXS 以及 WAXS 联用的水溶液拉伸装置,我们研究了 PVA 在硼酸和碘混合溶液中拉伸过程中,应变、碘浓度、硼酸浓度对于 PVA 结构与二色性物质演化的影响。利用应力-应变曲线、模量-应变曲线,我们将拉伸过程简单得分为了三个阶段,屈服点和应变硬化点是三个不同阶段的分界点。在拉伸屈服发生以前,PVA 薄膜表现出弹性的拉伸。进一步拉伸将导致晶体的破坏,同时也造成了明显的屈服现象。这些从晶体破坏中形成的有序无定形为 PVA-I 络合物形成提供了基础。拉伸的后期,拉伸过程中形成的 PVA-I 络合物转变为 PVA-I₃⁻晶体。在拉伸的最后一个阶段,纳米纤维的出现导致了应变硬化。此外,碘浓度的增加能够有效促进 PVA-I₃⁻晶体的生成和生长,而硼酸浓度的增加尽管有利于 PVA-I₃⁻晶体的生成但也抑制了其生长。我们的这一部分工作很好得提供了 PVA、PVA-I₃⁻以及二色性物质在复杂外场下拉伸过程中的演化规律,为制备出高耐候性 PVA 薄膜提供了一个新的思路。

参考文献

1. Chiang, W.-Y.; Chen, C.-L., Separation of water—alcohol mixture by using polymer membranes—6. Water—alcohol pervaporation through terpolymer of PVA grafted with hydrazine reacted SMA [J]. *Polymer*, 1998, 39 (11), 2227-2233.
2. Millon, L. E.; Nieh, M.-P.; Hutter, J. L.; Wan, W., SANS characterization of an anisotropic poly (vinyl alcohol) hydrogel with vascular applications [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (10), 3655-3662.

3. Thakur, A. K.; Singh, S. P.; Kleinberg, M. N.; Gupta, A., et al., Laser-Induced Graphene-PVA Composites as Robust Electrically Conductive Water Treatment Membranes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11 (11), 10914-10921.
4. Yano, T.; Higaki, Y.; Tao, D.; Murakami, D., et al., Orientation of poly(vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching [J]. *Polymer*, 2012, 53 (21), 4702-4708.
5. Herrmann, W. O.; Haehnel, W., Über den oly - vinylalkohol [J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1927, 60 (7), 1658-1663.
6. Land, E. H.; Rogers, H. G., Light polarizer. Google Patents: 1939.
7. Yosomiya, T.; Suzuki, Y.; Yosomiya, R., Polarization characteristics of poly (vinyl alcohol) films containing metal iodide [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, 230 (1), 171-178.
8. Tashiro, K.; Kusaka, K.; Yamamoto, H.; Hanesaka, M., Introduction of Disorder in the Crystal Structures of Atactic Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (15), 6656-6671.
9. Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y., Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons [J]. *Macromolecules*, 1972, 5 (5), 577-580.
10. Kertesz, M.; Vonderviszt, F., Electronic structure of long polyiodide chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104 (22), 5889-5893.
11. Svensson, P. H.; Kloo, L., Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103 (5), 1649-1684.
12. Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in Polymers with Special Properties*, Springer: 1993; pp 91-129.
13. Yokota, T.; Kimura, Y., A peculiar temperature - dependent behavior of iodine species at the formation of chromophore between iodine and aqueous poly (vinyl alcohol) [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1984, 185 (4), 749-755.
14. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 2. Anomalous slow quenching of the chromophore after extraction of free iodine with carbon tetrachloride [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985, 186 (3), 549-557.
15. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 3. Treatment of the blue - colored solution with anion exchange resin to separate the cage species of iodine [J]. *Die*

- Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1986, 7 (5), 249-253.
16. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 4. Stoichiometry of iodine/iodide in the polyiodide ion bound in the cage of poly (vinyl alcohol) [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1989, 190 (5), 939-950.
 17. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 5. Releasing mechanism of I⁻ and I₂ in the decomposition process of the blue complex [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1993, 194 (1), 295-303.
 18. Kausch, W. L.; Williams, B. H.; Merrill, W. W., Dichroic polarizing film and optical polarizer containing the film. Google Patents: 2003.
 19. Schuler, N. W., Iodine stained light polarizer. Google Patents: 1979.
 20. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers [J]. Macromolecules, 2015, 48 (24), 8867-8876.
 21. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., The effect of counter cation species on the formation of various crystal forms and their phase transition behavior of poly(vinyl alcohol)-iodine complex [J]. Polymer, 2016, 89, 81-93.
 22. Tahara, D.; Ninh, T. H.; Yamamoto, H.; Tashiro, K., Metropolis Monte Carlo Simulation of Two-Dimensional Small-Angle X-ray Scattering Patterns of Oriented Polymer Materials [J]. Macromolecules, 2019, 53 (1), 276-287.
 23. Takahama, T.; Saharin, S. M.; Tashiro, K., Details of the intermolecular interactions in poly(vinyl alcohol)-iodine complexes as studied by quantum chemical calculations [J]. Polymer, 2016, 99, 566-579.
 24. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques [J]. Macromolecules, 2015, 48 (7), 2138-2148.
 25. Zhang, R.; Zhang, Q.; Ji, Y.; Su, F., et al., Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. Soft Matter, 2018, 14 (13), 2535-2546.
 26. Ye, K.; Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, Q., et al., Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small- and wide- angle X-ray scattering study [J]. Polymer Testing, 2019, 77, 105913.
 27. Zhang, Q.; Zhang, R.; Meng, L.; Ji, Y., et al., Stretch-induced structural evolution of poly

- (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2018, 142, 233-243.
28. Choi, Y.-S.; Miyasaka, K., X-ray study on the structure of the poly (vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Polymer journal*, 1991, 23 (8), 977-981.
29. Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T., et al., Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118 (22), 6032-7.
30. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Sakai, M., et al., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress– strain relationship [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (23), 8277-8284.
31. Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Shintani, T., et al., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (8), 2921-2929.
32. Miyazaki, T.; Katayama, S.; Funai, E.; Tsuji, Y., et al., Role of adsorbed iodine into poly(vinyl alcohol) films drawn in KI/I₂ solution [J]. *Polymer*, 2005, 46 (18), 7436-7442.
33. Miyazaki, T.; Miyata, N.; Asada, M.; Tsumura, Y., et al., Elucidation of a Heterogeneous Layered Structure in the Thickness Direction of Poly(vinyl alcohol) Films with Solvent Vapor-Induced Swelling [J]. *Langmuir*, 2019, 35 (34), 11099-11107.
34. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Akane, S.; Itou, T., et al., Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid [J]. *Polymer*, 2010, 51 (23), 5539-5549.
35. Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Hoshiko, A.; Shimokita, K., et al., Evaluation of oriented amorphous regions in polymer films during uniaxial deformation; structural characterization of a poly(vinyl alcohol) film during stretching in boric acid aqueous solutions [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55 (3), 513-522.
36. Strawhecker, K.; Manias, E., AFM of poly (vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (24), 8475-8482.
37. Jones, A. T.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D., Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75 (1), 134-158.
38. Lv, F.; Chen, X.; Wan, C.; Su, F., et al., Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting [J]. *Macromolecules*, 2017, 50

(17), 6385-6395.

39. Murthy, N.; Bray, R.; Correale, S.; Moore, R., Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties [J]. *Polymer*, 1995, 36 (20), 3863-3873.
40. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination [J]. *Physical Review*, 1939, 56 (10), 978-982.
41. Haisa, M.; Itami, H., X-Ray Diffraction Study of the Polyvinyl Alcohol-Iodine System [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61 (6), 817-818.
42. Herbstein, F.; Kaftory, M.; Kapon, M.; Saenger, W., Structures of three crystals containing approximately—linear chains of triiodide ions [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1981, 154 (1-2), 11-30.
43. Wu, J.; Schultz, J. M.; Yeh, F.; Hsiao, B. S., et al., In-situ simultaneous synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering measurement of poly (vinylidene fluoride) fibers under deformation [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (5), 1765-1777.
44. Cui, K.; Ma, Z.; Tian, N.; Su, F., et al., Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. *Chemical reviews*, 2018, 118 (4), 1840-1886.

第6章 水引发的单轴拉伸碘染交联聚乙烯醇薄膜结构演化

6.1 引言

碘系偏光膜是应用最为广泛的偏光膜材料，将聚乙烯醇 (PVA) 薄膜在碘和碘化钾混合溶液中进行拉伸染色，在硼酸溶液中进行交联是制备碘系偏光膜最为关键的两个步骤¹⁻²。在碘染拉伸步骤中，拉伸能够让聚乙烯醇发生取向，促进与碘形成 PVA-I 的络合物，高度取向的聚乙烯醇分子链为聚碘离子形成提供了反应位点并诱导了棒状聚碘离子的排列取向。生成的聚碘离子主要包括碘三离子和碘五离子，其中碘三离子主要覆盖低波长区，而碘五离子覆盖高波长区，两种聚碘离子的存在，使得聚乙烯醇偏光膜能够实现可见光波段(400-700 nm)的偏振吸收³⁻⁶。

聚乙烯醇薄膜的光学性能主要包括，偏振效率以及透过率，两者都非常依赖于其中聚碘离子的取向，而聚碘离子的取向则是聚乙烯醇分子链取向诱导，也就是说，提高聚乙烯醇薄膜中分子链的取向，就能够有效提高偏光膜的偏振效率以及透过率。因此，偏光膜加工过程中，都是通过将聚乙烯醇薄膜在溶液中拉伸到一个非常高的倍率来获得高的取向，这样的加工方法也就引入了一个新的问题。高拉伸倍率的聚乙烯醇薄膜，在拉伸方向具有非常强的回缩倾向，在高温和高湿环境中，薄膜发生曲翘⁷，而与其粘接的保护膜不能完全抑制其曲翘，导致了局部的漏光和颜色失真，这一现象在将显示模组整体薄型化过程中尤为明显。Taiyo Yoshioka 等人研究了高度拉伸的 PVA 在加湿过程中回缩应力的起源及结构变化⁸，他们发现，单轴拉伸到 5 个应变的聚乙烯醇薄膜，在加湿过程中会产生高达 50MPa 的应力，这是由于加湿过程水分引入，导致部分高度取向分子链发生松弛所引起。高度取向分子链松弛一方面会造成曲翘的发生，另一方面，也可能导致与 PVA 结合的聚碘离子发生解络合反应⁹。

因此，聚乙烯醇偏光膜加工中硼酸交联，提高 PVA 薄膜的尺寸稳定性和 PVA-I 络合物的结构稳定性就显得非常重要¹⁰⁻¹⁵。Takahiko Itou 等人的研究发现¹⁰，参与聚乙烯醇与硼酸分子反应的是其中的羟基，硼酸之间的相互作用能够起到稳定尺寸和络合物的作用。但聚乙烯醇与硼酸和碘的反应位点均为羟基^{10, 16}，两者具有一定的竞争效应。我们之前的研究也发现，加入过量的硼酸会极大得

影响分子链的运动能力，从而抑制了 PVA 薄膜中分子的反应，抑制了二色性物质含量的增加¹⁷⁻¹⁸。不可忽略的是，过量硼酸的加入会导致 PVA 薄膜的拉伸能力大大下降，一方面影响了产率，另一方面也影响了 PVA 偏光膜的光学性能。

前人对于偏光膜耐候性的研究主要集中在调整聚乙烯醇自身结构、研制取代聚碘离子的高耐候性二色性染料，检测方法主要是通过对湿热环境中处理的薄膜进行光学性能的测定。但这些方法都没有关注 PVA 中自身结构的变化以及硼酸固定产生的影响。因此，原位研究苛刻环境下聚乙烯醇偏光膜中的结构演化以及硼酸对于薄膜稳定性的影响，能够揭示偏光膜失效机理，对于制备出高耐候性的偏光膜有很大的理论指导意义。

在我们的工作中，我们参考了实际应用中聚乙烯醇在高湿度环境下的失效的条件，通过将聚乙烯醇薄膜的应变固定，不断通入湿气，利用同步辐射宽角 X 射线采集加湿过程的结构变化，结合加湿过程中力学性能的数据，研究了加湿过程中，聚乙烯醇薄膜自身的结构变化以及其中二色性物质的演化。

6.2 实验部分

6.2.1 实验原料

我们使用了和上述实验中相同的皖维公司 80 μm 的商品膜。硼酸 (H_3BO_3 ，分析纯)、碘 (I_2 ，分析纯)、碘化钾 (KI ，分析纯) 均从国药集团化学试剂有限公司采购，未进行进一步纯化。

6.2.2 实验样品制备

KI 和 I_2 按照 5: 1 的配比配置成碘浓度为 0.2 M 的溶液，并通过加入不同质量份数的硼酸配置成实验所需的不同硼酸浓度的溶液。我们使用实验室自制的水溶液拉伸装置，向其中加入相对应的溶液，然后将薄膜放入其中进行拉伸。首先我们将薄膜拉伸至所需的应变，然后使用夹具将薄膜的应变进行固定后将其放入事先预热好，温度设定为 70 $^\circ\text{C}$ 的恒温鼓风烘箱中，进行 2 h 干燥至其质量不发生变化。为后续描述的方便，我们对制备的样品按照: SXBY 的形式进行编号，其中 S 代表拉伸的应变，X 代表应变数值；B 代表对应硼酸浓度，Y 代表其质量分数，以 S3B03 为例，其代表应变为 3，硼酸浓度 0.3M 条件下制备获得的薄膜。

6.2.3 实验表征方法

宽角 X 射线及力学曲线:

我们将薄膜固定在实验室自制的双向辊拉装置上, 实验腔体与加湿器联用, 保证腔体内始终处于室温饱和湿度环境, 为保证腔体内快速达到饱和湿度, 我们选取尽可能小的腔体, 同时保证高功率的加湿, 使用温湿度传感器实时监控其中温度和湿度的变化。加湿过程中, 保证实验辊不发生转动, 保证薄膜的应变不发生变化, 同时使用扭矩传感器采集加湿过程中由于薄膜中结构变化产生的回缩应力。利用上海光源 19U 线站的 WAXS 手段, 获得加湿过程中薄膜发生的结构和物质变化, 考虑到同步辐射高强度光源对薄膜可能造成的破坏, 实验过程在光源前添加了衰减片, 同时使用曝光时间为 1s, 间隔时间为 7s, 一个采集周期为 8s 的方式采集宽角二维图, 实验使用 Pilatus 200K 探测器采集。从提高数据信噪比的角度出发, 我们将样品叠加八层来提高信号的强度。利用二氧化铈标样标定探测器与样品的距离为 96.5mm。我们利用欧洲同步辐射光源开发的 Fit2D 软件, 对实验数据进行处理。为了保证数据的精确性, 我们对信号中的空气背底进行了扣除。

调制差示量热扫描法:

将样品固定, 然后放置于腔体内进行加湿, 获得加湿时间与样品吸水率的关系; 根据加湿时间与样品吸水率的关系, 获得不同含水量的样品进行调制差示量热扫描法 (MDSC) 实验, 升温程序为: 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率从 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考虑到提高实验的信噪比, 调制温度振幅为: $1.272\text{ }^{\circ}\text{C}$, 调制周期为 60 s, 其中样品约为 10 mg。

6.3 结果与讨论

6.3.1 加湿过程中的力学行为

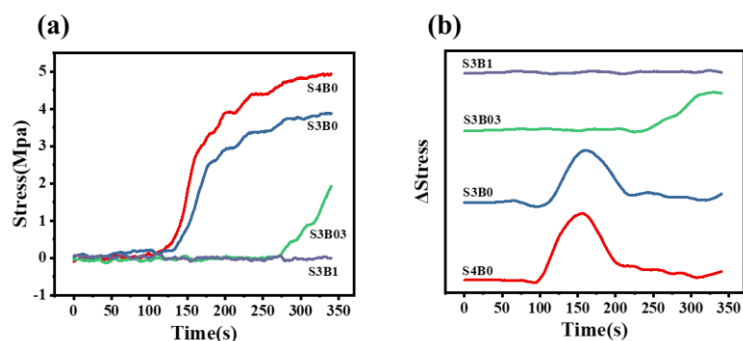


图 6.1 (a) 拉伸至不同应变及不同硼酸含量初始样品的应力-时间曲线; (b) 拉伸至不同应变及不同硼酸含量初始样品的应力对时间求导曲线

图 6.1 (a) (b) 分别给出了碘染交联的样品在应变固定后加湿过程中应力随时间的变化和应力对时间的导数随时间的变化。可以看到, S4B0、S3B0、S3B03 和 S3B1 四个样品在加湿初期的回缩应力均为 0, 不同的是 S4B0、S3B0 和 S3B03 三个样品在加湿到不同时间后, 均会出现一个明显的回缩应力上升的现象。对于 S4B0 和 S3B0 两个样品, 可以看到, 增加初始样品的应变能够将回缩应力出现拐点的时间提前, 但是增加应变对拐点出现的时间影响并不明显。而硼酸浓度的增加则大大延缓了回缩应力出现的时间, 对于 S3B1 样品, 在加湿 0.5 h 内均没有明显的应力变化, 考虑到实验数据展现的有效性, 在图中没有给出 350 s 后的数据。在应力对时间的导数随时间变化的数据图中, 这一现象更加明显, S4B0 与 S3B0 在加湿时间约 100 s 时出现回缩应力, 而在 145 s 出现回缩应力最大增速, 随后出现了回缩应力增速的减缓, 在最后应力对时间的导数几乎变为 0, 代表了应力-时间曲线上的平台阶段。而对于 S3B03 样品, 在加湿时间约 250 s 时出现了回缩应力, 在加湿时间达到 325 s 时出现了回缩应力增速最大值。

考虑到 PVA 样品与水之间存在较强的相互作用, 加湿过程中, 水分子与 PVA 相互作用起到塑化和破坏氢键的作用, 导致样品玻璃化转变温度 (T_g) 发生下降, 造成薄膜进入高弹态, 从而由熵弹性造成薄膜发生回缩, 因此我们考虑测定不同水含量下, 碘染交联的 PVA 薄膜的 T_g 。但是, 含水的碘染交联 PVA 薄膜在使用传统 DSC 测定 T_g 时, 加热过程会水分的挥发, 形成一个覆盖 40-100°C 的宽峰, 此外水分挥发造成的热效应远大于玻璃化转变造成的热流变化, 这导致了薄膜玻璃化转变现象被水分挥发所覆盖。

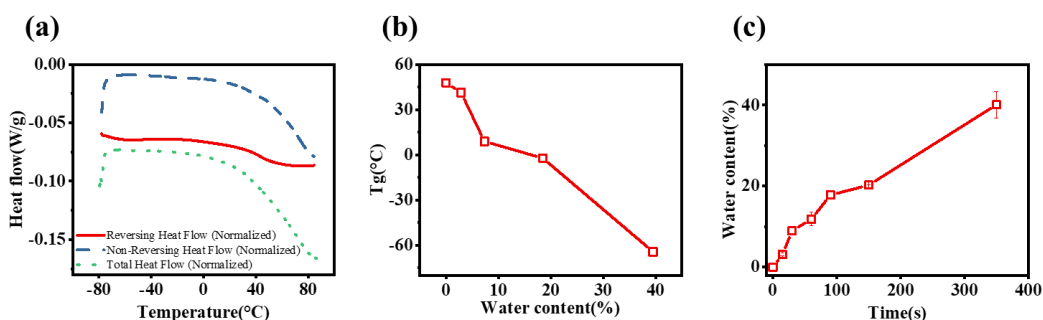


图 6.2 (a) S3B0 样品的 MDSC 热流曲线; (b) S3B0 样品玻璃化转变温度与含水量的关系; (c) 含水量与加湿时间的关系

因此, 我们考虑到玻璃化转变引起的热流变化属于可逆热流, 而升温过程中的热流变化属于不可逆热流, 我们选择使用调制差示量热扫描法区分这两种变化。图 6.2 (a) 给出了加湿 15 s 的 S3B0 碘染交联 PVA 薄膜的总热流、可逆热

流以及非可逆热流数据，可以看到可逆热流数据中在 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现明显的玻璃化转变，而这在总热流的数据中不能被观察到。我们将 T_g 与水含量的关系以及水含量与加湿时间的关系分别统计在图 6.2 的 (b) 和 (c) 图中，我们可以看到，时间在约 21s 时，玻璃化转变温度已经到达室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，远低于应力回缩发生的 100 s，所以上述实验中，回缩应力的出现不能只靠薄膜进入高弹态解释。

因此，我们考虑从结构转变上来解释造成薄膜发生应力回缩的现象。利用同步辐射宽角 X 射线，我们采集了一系列不同样品在加湿过程中的宽角二维图，并总结在图 6.3 中，在其中拉伸方向使用橙色双箭头表示，横坐标代表加湿时间，纵坐标使用样品的缩写进行标记。我们将发生结构转变的最明显前后的数据给出，并用红色虚线进行指示。可以看到，实验样品在加湿前就有非常明显的取向，晶体信号在赤道线方向上集中，为几个明显的衍射点，而随着加湿时间的增加，信号强度出现微弱的下降。而在子午线方向上则出现了一个棒状的信号，这是由于一维排列聚碘的散射产生的信号，因为探测器面积有限的关系，我们只采集到的半边的信号。

晶体信号在赤道线方向上集中，为几个明显的衍射点，而随着加湿时间的增加，信号强度出现微弱的下降。而在子午线方向上则出现了一个棒状的信号，这是由于一维排列聚碘的散射产生的信号，因为探测器面积有限的关系，我们只采集到的半边的信号。

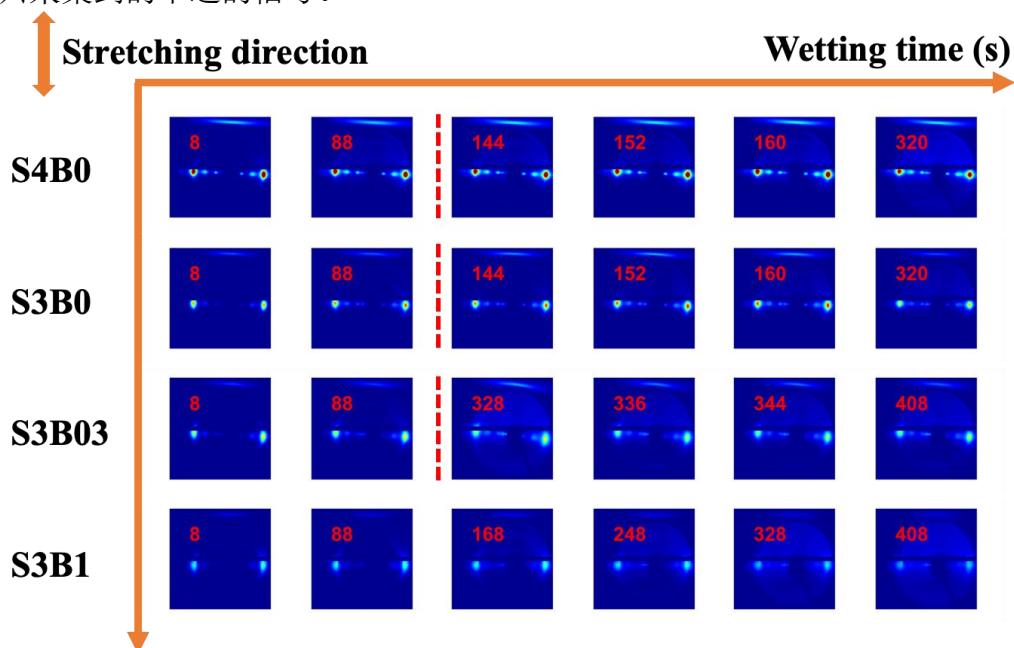


图 6.3 不同样品加湿过程中具有代表性的宽角衍射二维图，其中对应的加湿时间在图左上方标出

为了定量化计算加湿过程中结晶度随应变的变化，我们将二维宽角衍射图通过 Fit2D 软件转化为一维积分曲线。图 6.3. (a) 中给出了加湿起始阶段 S3B0 碘染交联 PVA 薄膜的一维积分曲线及其多峰拟合结果。与之前工作中的结果不同

的是，在 $2\theta=14.5^\circ$ 处，原本因为碘引入形成的 PVA-I₃⁻ 晶体峰以及原本归属于 PVA(101/10 $\bar{1}$)晶面的晶体峰的两个峰变为单峰^{16, 19-22}，这可能是由于热处理过程晶体结构不断完善，导致 PVA 与 PVA-I₃⁻ 晶体的峰位差异缩小。通过峰面积法，我们拟合、计算获得相应的结晶度²³：

$$\chi_c = \frac{\Sigma A_c}{\Sigma A_c + \Sigma A_a} \quad (6.1)$$

其中， χ_c 代表总结晶度， A_c 和 A_a 分别代表积分获得的晶面的峰面积和无定形的峰面积。利用公式 (6.1) 计算获得的结晶度统计在图 6.4 (b) 中，我们可以看到，硼酸加入抑制结晶和破坏晶体导致结晶度下降，这与之前的研究结果一致。另外，加湿过程中可以看到，S4B0、S3B0 以及 S3B03 三个样品出现明显的结晶度下降，在回缩应力出现的拐点处出现了结晶度的极小值，在拐点后出现微弱的结晶度上升。而 S3B1 样品的结晶度则是缓慢下降后变平稳。

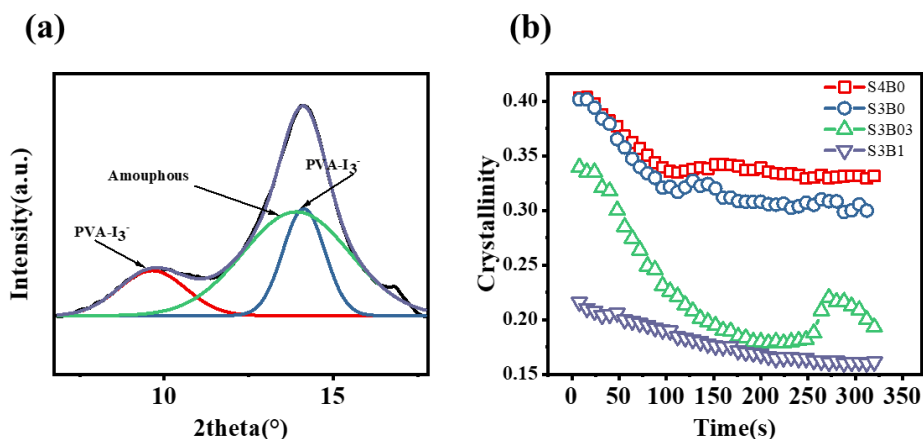


图 6.4 (a) S3B0 样品多峰拟合结果; (b) 不同样品整体结晶度随时间的演化

Tashiro 等人的研究表明，聚乙烯醇薄膜在拉伸过程中，无定形区的拉伸是非均匀的⁸，部分高度有序的无定形在加湿过程中，因为分子链与水分子发生作用，取向松弛导致回缩应力的产生。结晶度极小值出现的时间点与回缩应力出现的拐点一致，这一实验结果表明，拐点前，因为物理交联点的含量足够保持薄膜中分子链的稳定，而在加湿进一步进行过程中，由于水分进入 PVA 薄膜中，导致 PVA 晶体含量下降到临界值，从而导致其中的结构不能维持稳定。而硼酸则作为化学交联点，在拉伸过程以及热处理过程中，逐渐形成了交联，保证了尺寸稳定性，从而使得回缩应力出现的拐点延后甚至不发生回缩。

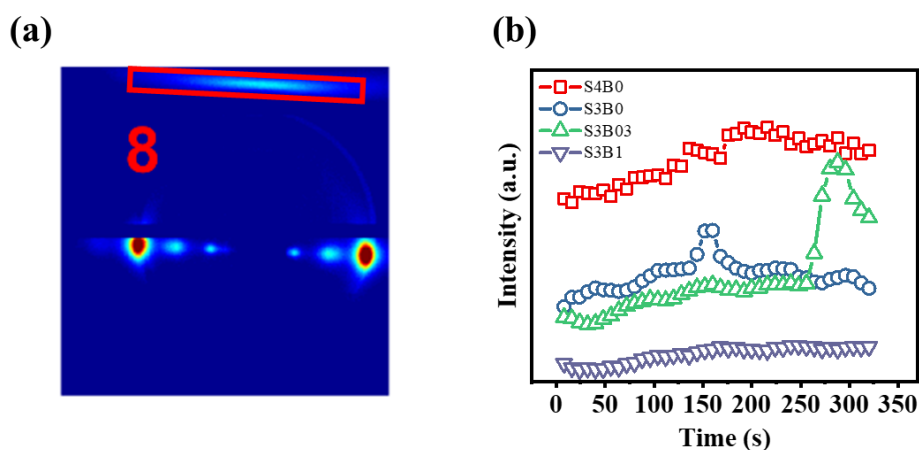


图 6.5 (a) 聚碘离子积分区域； (b) 聚碘离子强度随时间的变化

PVA 在碘染拉伸过程中形成的聚碘离子是其二色性的来源，在加湿过程中，聚碘离子的组成和含量变化将直接决定其偏振性能。我们选取了图 6.5 (a) 中的区域，对这部分聚碘离子信号进行积分，获得的强度随加湿时间的变化统计在图 6.5 (b) 中。可以看到，在加湿过程中，所有样品的聚碘离子信号都是出现随加湿时间先发生增长，而 S4B0、S3B0、S3B03 三个样品的信号在回缩应力增速最快的拐点处，发生了明显的下降。

Toshio Yokot 等人的工作发现，碘三和碘五之间之间存在相互转化的关系²⁴⁻²⁸：



因此，可以解释聚碘离子的信号增强是由于无定形中一个碘五离子在与碘离子结合生成两个碘三离子引起；在出现回缩应力的拐点，因为高度有序结构的松弛，棒状的聚碘离子结构无法保持，但此时碘三与碘五之间的转换仍占主导，而在回缩应力增速最快的拐点处，结构松弛导致的碘棒含量减少占主导，从而发生了聚碘离子信号的快速下降。

6.4 结论

利用在线的同步辐射宽角 X 射线技术与我们自制的原位加湿拉伸装置的结合，我们研究了不同交联程度碘染交联 PVA 薄膜在加湿过程中发生的结构演化。我们发现，加湿过程可以简单地分为两个阶段，在第一阶段，加湿导致了结晶度的快速下降，同时出现聚碘离子强度的增加，在结晶度下降到极小值处时，

应力-时间曲线上出现了明显的回缩应力，这也是两个阶段的分界点；在第二个阶段，回缩应力逐渐增加而后变平缓，在回缩应力增加最快速的时间点，出现了聚碘离子强度的下降。碘三、碘五之间的相互转化以及高有序度结构的松弛，可以很好得解释这一现象，而添加硼酸引入的化学交联能够将拉伸获得的结构保持，有效得提高薄膜的耐候性。实验结果揭示了加湿过程中，碘染交联 PVA 薄膜的失效机理，这一结果对于制备出高耐候性的偏光膜有很好的指导作用。

参考文献

1. Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y., Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons [J]. *Macromolecules*, 1972, 5 (5), 577-580.
2. Tashiro, K.; Gakhutishvili, M., Crystal structure of cellulose-iodine complex [J]. *Polymer*, 2019, 171, 140-148.
3. Kertesz, M.; Vonderviszt, F., Electronic structure of long polyiodide chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104 (22), 5889-5893.
4. Herbstein, F.; Kaftory, M.; Kapon, M.; Saenger, W., Structures of three crystals containing approximately—linear chains of triiodide ions [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1981, 154 (1-2), 11-30.
5. Svensson, P. H.; Kloo, L., Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103 (5), 1649-1684.
6. Haisa, M.; Itami, H., X-Ray Diffraction Study of the Polyvinyl Alcohol-Iodine System [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61 (6), 817-818.
7. Goto, S.; Miyatake, M.; Saiki, Y., A Novel Ultra-Thin Polarizer to Achieve Thinner and More-Flexible Displays [J]. *IEICE Technical Report; IEICE Tech. Rep.*
8. Yoshioka, T.; Tashiro, K.; Ohta, N., Observation of Water-Stimulated Supercontraction of Uniaxially Oriented Poly(vinyl alcohol) and the Related Hierarchical Structure Change Revealed by the Time-Resolved WAXD/SAXS Measurements [J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (7), 2803-2813.
9. Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in Polymers with Special Properties*, Springer: 1993; pp 91-129.
10. Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T., et al., Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized

- combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118 (22), 6032-7.
11. Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (9), 969-981.
 12. Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123 (2), 672-681.
 13. Woo, J. Y.; Shin, E. J.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawability of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films [J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65 (2), 169-180.
 14. Wang, H. H.; Shyr, T. W.; Hu, M. S., The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent [J]. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74 (13), 3046-3052.
 15. Ohishi, K.; Itadani, T.; Hayashi, T.; Nakai, T., et al., Role of boric acid in the formation of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes in undrawn films [J]. *Polymer*, 2010, 51 (3), 687-693.
 16. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (24), 8867-8876.
 17. Ye, K.; Li, Y.; Zhang, W.; Chen, W., et al., Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2021, 212, 123297.
 18. Ye, K.; Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, Q., et al., Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small-and wide- angle X-ray scattering study [J]. *Polymer Testing*, 2019, 77, 105913.
 19. Strawhecker, K.; Manias, E., AFM of poly (vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (24), 8475-8482.
 20. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., The effect of counter cation species on the formation of various crystal forms and their phase transition behavior of poly(vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Polymer*, 2016, 89, 81-93.
 21. Tashiro, K.; Kusaka, K.; Yamamoto, H.; Hanesaka, M., Introduction of Disorder in the Crystal Structures of Atactic Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (15),

6656-6671.

22. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (7), 2138-2148.
23. Jones, A. T.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D., Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75 (1), 134-158.
24. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 2. Anomalous slow quenching of the chromophore after extraction of free iodine with carbon tetrachloride [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985, 186 (3), 549-557.
25. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 3. Treatment of the blue - colored solution with anion exchange resin to separate the cage species of iodine [J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1986, 7 (5), 249-253.
26. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 4. Stoichiometry of iodine/iodide in the polyiodide ion bound in the cage of poly (vinyl alcohol) [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1989, 190 (5), 939-950.
27. Yokota, T.; Kimura, Y., Iodine - poly (vinyl alcohol) interactions, 5. Releasing mechanism of I⁻ and I₂ in the decomposition process of the blue complex [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1993, 194 (1), 295-303.
28. Yokota, T.; Kimura, Y., A peculiar temperature - dependent behavior of iodine species at the formation of chromophore between iodine and aqueous poly (vinyl alcohol) [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1984, 185 (4), 749-755.

第 7 章 总结与展望

7.1 总结

利用同步辐射宽小角 X 射线衍射技术, 本论文主要研究了偏光膜多步骤、多外场、多尺度结构演化加工过程中涉及的基础科学问题, 探究了多维外场施加情况下, PVA 自身、二色性物质等的结构变化, 尝试将微观结构与宏观性能结构对应, 并通过外场调控的方式获得我们所需要的结构与性能。针对高分子材料取向结构的检测, 我们通过倍频延时电路将量子级联激光器与光弹调制器结合, 研制了高时间分辨的原位取向检测光路; 针对偏光膜加工步骤中硼酸交联过程, 我们利用原位溶液拉伸装置, 认识到硼酸交联在偏光膜加工过程中既能促进结构的生成, 也能形成有效的力传导; 针对实际的多外场加工过程, 我们研究了硼酸和碘混合溶液中二色性物质的演化规律, 并发现相比于无定形中的 I_3^- , 以晶体形式存在 PVA- I_3^- 晶体可能具有更好的稳定性, 并研究了其随拉伸所发生的变化。针对碘系偏光膜在苛刻环境中容易失效这一问题, 我们模拟高湿度环境中偏光膜失效发生的实验, 探究了物理、化学交联网络对于结构保持的重要性。本论文基于高通量表征方法, 探究了偏光膜加工过程中发生的拉伸诱导的晶体破坏和晶体生成、拉伸过程中形变与相变、取向结构的结晶等物理问题, 对于偏光膜加工、使用过程中发生的结构变化有较为深入的探讨, 对于制备出光学性能、机械性能、耐候性能更加优异的偏光膜有一定的指导作用。

本论文的主要研究结论总结如下:

(1) 在这部分工作中, 我们利用倍频延时电路将量子级联激光器和光弹调制器结合, 搭建了具有高时间分辨的取向检测光路。为了验证实验光路的有效性, 我们将这一光路与双向拉伸装置进行联用, 研究了等规聚丙烯薄膜异步双拉过程中发生的取向结构变化, 并将这一结果与离线的傅里叶红外方法进行对比, 进一步验证了实验方法的准确性。针对高时间分辨检测过程中产生的大量数据, 我们设计了 MATLAB 程序, 根据脉冲信号的特点对其进行筛选, 提取出其中有效的部分, 减轻了后期数据处理和存储的难度。我们的这一实验光路, 相比于现有的时间分辨红外检测方法, 时间分辨上从 ms 级拓展到 20 μ s, 为实现加工过程中实时取向变化检测提供了有力的手段。同时, 因为红外光谱的特点, 能够用于检测 X 射线、双折射方法无法测定的无定形部分, 可以广泛应用

于检测各类高分子材料的取向检测中。

(2) 利用在线的同步辐射宽小角 X 射线技术与我们自制的原位溶液拉伸装置的结合, 我们研究了 PVA 在 0.3, 1, 3 wt% 三个硼酸浓度中进行单轴拉伸的结构演化。我们发现, 硼酸的加入能够有效促进拉伸过程中力的传导, 在中、低硼酸浓度溶液中拉伸的 PVA, 力的传导逐渐从晶胞、片晶上失效, 拉伸后期发生滑移, 而在高硼酸浓度下形成的化学交联网络, 能够维持整体网络, 极大地减弱了滑移的发生。另一方面, 硼酸浓度增加导致的熵减, 能够促进纤维的出现, 但也因为硼酸的交联作用, 限制了链的运动, 造成纤维的增长被抑制。从我们的实验结果来看, 硼酸能够有效促进力的传递, 使得 PVA 中的结构得到有效的拉伸, 这对于偏光膜生产是有利的, 但硼酸加入也导致拉伸性能的下降, 因此, 硼酸的添加需要同时考虑薄膜加工性和薄膜有效拉伸。

(3) 利用一台能够与同步辐射 SAXS 以及 WAXS 联用的水溶液拉伸装置, 我们研究了 PVA 在硼酸和碘混合溶液中拉伸过程中, 应变、碘浓度、硼酸浓度对于 PVA 结构与二色性物质演化的影响。我们的研究发现, 碘浓度的增加会造成结晶度下降的应变点提前, 这是高碘浓度下形成的 PVA-I₃⁻晶体在分子链方向和垂直分子链方向上的不对称性导致。结晶度在屈服点处发生下降的同时 PVA-I 络合物在相同应变点开始增长, 表明晶体破坏形成的有序无定形是 PVA-I 络合物形成的前驱体; 另一方面, 拉伸过程中形成的 PVA-I 络合物, 在高拉伸比时能够转变成为 PVA-I₃⁻晶体。此外, 碘浓度的增加能够有效促进 PVA-I₃⁻晶体的生成和生长, 而硼酸浓度的增加尽管有利于 PVA-I₃⁻晶体的生成但也抑制了其生长。我们的工作研究了 PVA、PVA-I₃⁻以及二色性物质在复杂外场下的演化规律, 为制备高耐候性偏光膜提供了新的思路。

(4) 利用在线的同步辐射宽角 X 射线技术与我们自制的原位加湿拉伸装置的结合, 我们研究了不同交联程度碘染交联 PVA 薄膜在加湿过程中发生的结构演化。我们发现, 偏光膜在湿度环境中失效可以分为两个阶段, 在第一阶段, 水分子进入 PVA 偏光膜材料, 导致其中晶体结构、交联结构的破坏, 其中聚碘离子之间发生转化, 在这一阶段的终点, 内部交联结构无法维持结构稳定时, 应力-时间曲线上出现了明显的回缩应力; 在第二阶段, 回缩应力逐渐增加而后变平缓, 在回缩应力增加最快速的时间点, 出现了聚碘离子强度的下降。碘三、碘五之间的相互转化以及高有序度结构的松弛, 可以很好得解释这一现象, 而添加硼酸引入的化学交联能够将拉伸获得的结构保持, 有效得提高薄膜的耐候性。我们的研究首次利用在线同步辐射技术, 研究了 PVA 偏光膜在加湿环境中

的失效机理，能够给制备出高耐候的偏光膜提供理论指导。

7.2 展望

根据本人在硕博期间开展的工作，针对于偏光膜加工过程中涉及的结构转变、结构与性能之间的关系，仍有大量的研究工作值得被展开：

(1) 偏光膜中分子链的取向直接决定了其中聚碘离子和 PVA 分子链的络合能力及其取向排列¹。当前偏光膜制备工艺中使用的是极稀浓度碘溶液，聚碘离子与 PVA 分子链的络合主要发生在无定形区。当前能够用于无定形区分子链取向的检测方法在检测偏光膜加工过程中无定形分子链取向都存在一定的局限性，如宽角 X 射线只能通过无定形区拟合的方式获取无定形取向，只能给出半定量的结果；而因为水对于红外光的强烈吸收作用，基于量子级联激光器的取向检测方法并不适用于 PVA 水溶液中加工的取向检测；能够原位跟踪 PVA 分子链加工过程中取向演化的检测方法以及所匹配的原位装置仍有待开发。

(2) Zhang Rui 等人的实验数据中观察到 PVA-I₃⁻晶体在形成后对于应变变化的不敏感性启发了我们对 PVA-I₃⁻晶体的演化进行研究²。Tashiro 等人研究发现不同条件下形成的 PVA-I₃⁻晶体具有多种结构³⁻⁶，但遗憾的是，目前对于 PVA-I₃⁻晶体形成机理的研究仍非常有限，PVA-I₃⁻晶体形成伴随着 PVA 局部分子链构象的调整，因此核磁是非常有利的检测工具，利用核磁和 X 射线技术结合的方法一定能够在现有的研究基础上更进一步得出分子链尺度 PVA-I₃⁻晶体的形成机理。

(3) 硼酸作为传统偏光膜加工工艺中所使用的交联剂⁷⁻¹²，能够在拉伸过程中促进 PVA-I 络合物的生成并形成有效的力的传导网络。但硼酸交联为短链交联形式，偏光膜加工过程中拉伸至大应变时，可能会造成局部较大的应力集中，导致高温、高湿等苛刻环境中偏光膜的失效。通过设计烷基链连接的多硼酸交联剂为解决这一问题提供了可能，同时部分的烷基疏水结构也能够为偏光膜提供一定的耐湿性。

尽管我国偏光膜从基膜生产到偏光膜加工技术仍处于初级阶段，要达到日韩企业的水准并实现超越，道阻且长，但行则将至。不仅仅局限于偏光膜的加工，虽然我国已经是高分子薄膜加工和使用的大国，但是对于高分子薄膜加工先进技术的掌握仍非常有限，突破技术垄断，创造更高的价值需要有理论指导生产，因此希望对于传统薄膜加工技术的研究工作，能够在一直有人在，一直有人向前推进。

参考文献

1. Goto, S.; Miyatake, M.; Saiki, Y., A Novel Ultra-Thin Polarizer to Achieve Thinner and More-Flexible Displays [J]. IEICE Technical Report; IEICE Tech. Rep.
2. Zhang, R.; Zhang, Q.; Ji, Y.; Su, F., et al., Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Soft Matter*, 2018, 14 (13), 2535-2546.
3. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., The effect of counter cation species on the formation of various crystal forms and their phase transition behavior of poly(vinyl alcohol)-iodine complex [J]. *Polymer*, 2016, 89, 81-93.
4. Saharin, S. M.; Takahama, T.; Nonogaki, S.; Saito, K., et al., Effect of OH Segmental Length on the Iodine Complex Formation of Ethylene-Vinyl Alcohol Random Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (24), 8867-8876.
5. Tashiro, K.; Kusaka, K.; Yamamoto, H.; Hanesaka, M., Introduction of Disorder in the Crystal Structures of Atactic Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (15), 6656-6671.
6. Tashiro, K.; Kitai, H.; Saharin, S. M.; Shimazu, A., et al., Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (7), 2138-2148.
7. Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T., et al., Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118 (22), 6032-7.
8. Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z., Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (9), 969-981.
9. Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123 (2), 672-681.
10. Woo, J. Y.; Shin, E. J.; Lee, Y. H., Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawability of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films [J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65 (2), 169-180.

11. Wang, H. H.; Shyr, T. W.; Hu, M. S., The elastic property of polyvinyl alcohol gel with boric acid as a crosslinking agent [J]. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74 (13), 3046-3052.
12. Ohishi, K.; Itadani, T.; Hayashi, T.; Nakai, T., et al., Role of boric acid in the formation of poly (vinyl alcohol)–iodine complexes in undrawn films [J]. *Polymer*, 2010, 51 (3), 687-693.

致 谢

这是我在科大的第五年半，送别了一届又一届的师兄师姐，也迎来了一茬又一茬的师弟师妹。经历了研一时对课题的迷茫，研二时对工作和读博的难以抉择，博一时硕博士责任和工作压力的转变，博二时工作内容的偏转，博三时找工作的心态变化，我终于也在一路的选择困难中毕业了，在此，我真诚地向所有给与我帮助和关心的家人、朋友、同窗及师长表示感谢。

首先需要感谢我的导师李良彬研究员，为我提供了宝贵的硕博连读机会。在科研工作中，李老师工作严谨认真，一针见血；面对科学真理，始终保持学徒心态，求真务实；对待学生，无论工作多繁忙，都能准确把握学生进度。很多时候，做出正确的选择不困难，但是随着而来所要付出的巨大努力往往让人退却，李老师身体力行的同时，也督促着我们做出正确的选择。

感谢课题组孟令蒲师兄、王道亮师兄、陈威师兄、林元菲师姐、张前磊师兄、陈晓伟师兄、田富成师兄、唐孝良师兄、陈鑫师姐、安敏芳师兄、万彩霞师姐、昱万程师兄、盛俊芳师姐、李亚慧师妹所给与我的人生指导、工作帮助，你们对工作认真的态度深深地影响了我。

感谢软物质课题组的师兄、师姐、师弟、师妹们以及詹老师和项老师，与你们在一起工作和学习，可以看到自己的不足，也能够认识到自己的价值，与你们共同进步，是我此生仅有的机会。

感谢同步辐射实验室邱老师、戚老师、陈亮老师、吴力徽老师、闫文胜老师给与的帮助，感谢上海光源提供的宝贵机时。

感谢一路同行的黄伟恒、解春、李立夫、孙蕾、谢师禹，在读博和工作的转折点上，我们暂时分别，但是我们在生活中依然相互帮助和扶持。

感谢日常一起团建的朋友，感谢你们帮助我及时调整心态，每天乐观对待生活。

感谢我的室友李贵楠、李立夫、谢师禹，与你们生活和相处轻松自在，没有遇到任何糟心的事情。感谢你们为我调整作息，让我能够在繁忙的工作之后，有充分的时间休息。

感谢尽管联系不算密切，但见面依然如故的朋友宋日成、徐晓波、王允中，希望你们能够在自己的工作中为社会创造价值，为自己创造财富。感谢二高的班集体，尽管我们在各个不同领域工作和学习，但你们能够给与我自身领域最专业的帮助，你们是我最珍贵的财富。

致 谢

感谢我的家人，是你们一路以来对我的期盼和关心助我前行。

感谢葛倩茹的及时出现，让我愿意尝试一切新鲜事物，希望我们未来一直美好。

叶克

2021年4月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

1. **K. Ye**, X. Chen, W. Zhang, Y. Lv, L. Meng, Y. Ji, L. Li, Time-resolved orientation detection system with quantum cascade lasers, *Review of Scientific Instruments* 89(7) (2018) 073101.

2. **K. Ye**, Y. Li, W. Zhang, Q. Zhang, W. Chen, L. Meng, D. Wang, L. Li, Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study, *Polymer Testing* 77 (2019) 105913.

3. **K. Ye**, Y. Li, W. Zhang, W. Chen, Q. Zhang, D. Wang, L. Li, Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study, *Polymer* 212 (2021) 123297.

4. M. An, Q. Zhang, **K. Ye**, Y. Lin, D. Wang, W. Chen, P. Yin, L. Meng, L. Li, Structural evolution of cellulose triacetate film during stretching deformation: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-Ray scattering study, *Polymer* 182 (2019) 121815.

5. X. Chen, W. Zhang, **K. Ye**, L. Meng, F. Lv, T. Cao, C. Wan, X. Chen, L. Li, Stretch-Induced Melting and Recrystallization of Polyethylene-Plasticizer Film Studied by In Situ X-Ray Scattering: A Thermodynamic Point of View, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 56(22) (2018) 1521-1528.

6. W. Zhang, Q. Yan, **K. Ye**, Q. Zhang, W. Chen, L. Meng, X. Chen, D. Wang, L. Li, The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate): An in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study, *Polymer* 162 (2019) 91-99.

7. X. Chen, L. Meng, W. Zhang, **K. Ye**, C. Xie, D. Wang, W. Chen, M. Nan, S. Wang, L. Li, Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch, *ACS applied materials & interfaces* 11(50) (2019) 47535-47544.

8. J. Chang, Z. Wang, X. Tang, F. Tian, **K. Ye**, L. Li, A portable extruder for in situ wide angle x-ray scattering study on multi-dimensional flow field induced

crystallization of polymer, Review of Scientific Instruments 89(2) (2018) 025101.

专利:

1. 李良彬, 叶克, 孟令蒲, 陈晓伟, 张文文, 吕艳坤 高时间分辨的取向检测光路 [P]. 2018. CN208013076U
2. 李良彬, 叶克, 孟令蒲, 陈晓伟, 张文文, 吕艳坤 高时间分辨的取向检测光路及实验方法 [P]. 2018. CN108240975A
3. 李良彬, 叶克, 孟令蒲, 王道亮, 张前磊, 李亚慧 一种与 X 射线散射联用的湿度环境拉伸装置及其实验方法 [P]. 2020. CN111551575A
4. 李良彬, 鞠见竹, 王震, 叶克, 孟令蒲 一种与 x 射线散射联用的超快速拉伸装置 [P]. 2017. CN207066871U
5. 李良彬, 鞠见竹, 王震, 叶克, 孟令蒲 一种与 X 射线散射联用的超快速拉伸装置及其实验方法 [P]. 2017. CN106769479A
6. 李良彬, 张文文, 孟令蒲, 陈晓伟, 叶克, 赵浩远 多尺度结构检测单元与薄膜双向拉伸装置联用的在线研究系统 [P]. 2018. CN208013115U
7. 李良彬, 张文文, 孟令蒲, 陈晓伟, 叶克, 赵浩远, 多尺度结构检测单元与薄膜双向拉伸装置联用的在线研究系统 [J]. 2018. CN108303437A
8. 李良彬, 陈晓伟, 孟令蒲, 王道亮, 叶克, 张文文, 严琦 双向拉伸装置 [P]. 2018. CN209148436U
9. 李良彬, 陈晓伟, 孟令蒲, 王道亮, 叶克, 张文文, 严琦 双向拉伸装置及其方法 [P]. 2018. CN109470563A